

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 09 May 2001 (09.05.01)	
International application No. PCT/FI00/00724	Applicant's or agent's file reference P1514
International filing date (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)	Priority date (day/month/year) 26 August 1999 (26.08.99)
Applicant ALASTALO, Jaana et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 08 March 2001 (08.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Charlotte ENGER

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

ANDRITZ-AHLSTROM OY
Patent Department
P.O. Box 18
FIN-48601 Karhula
FINLANDE

Date of mailing (day/month/year) 06 March 2002 (06.03.02)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P1514	
International application No. PCT/FI00/00724	International filing date (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:			
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent	<input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address ANDRITZ-AHLSTROM OY Tammasaarencatu 1 FIN-01800 Helsinki Finland		State of Nationality FI	State of Residence FI
		Telephone No.	
		Facsimile No.	
		Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:			
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input checked="" type="checkbox"/> the address	<input type="checkbox"/> the nationality
		<input type="checkbox"/> the residence	
Name and Address ANDRITZ-AHLSTROM OY Tammasaarencatu 1 FIN-01800 Helsinki Finland		State of Nationality FI	State of Residence FI
		Telephone No. 358 20 450 5555	
		Facsimile No. 358 20 450 5339	
		Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:			
4. A copy of this notification has been sent to:			
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned		
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned		
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:		

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Catherine MASSETTI
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

ANDRITZ-AHLSTROM OY
Patent Department
P.O. Box 18
FIN-48601 Karhula
FINLANDE

Date of mailing (day/month/year) 18 December 2001 (18.12.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P1514	
International application No. PCT/FI00/00724	International filing date (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant

 ☐ the inventor

 ☐ the agent

 ☐ the common representative

Name and Address ANDRITZ-AHLSTROM OY P.O.Box 5000 FIN-48601 Kotka Finland	State of Nationality FI	State of Residence FI
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person

 ☐ the name

 ☐ the address

 ☐ the nationality

 ☐ the residence

Name and Address ANDRITZ-AHLSTROM OY Särkiniementie 3 FIN-00210 Helsinki Finland	State of Nationality FI	State of Residence FI
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer Anne KARKACHI
Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Telephone No.: (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

To:

ANDRITZ-AHLSTROM OY
Patent Department
P.O. Box 18
FIN-48601 Karhula
FINLANDE

Date of mailing (day/month/year) 18 December 2001 (18.12.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference P1514	
International application No. PCT/FI00/00724	International filing date (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:		
<input checked="" type="checkbox"/> the applicant	<input type="checkbox"/> the inventor	<input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative
Name and Address ANDRITZ-AHLSTROM OY P.O.Box 5000 FIN-48601 Kotka Finland	State of Nationality FI	State of Residence FI
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:		
<input type="checkbox"/> the person	<input type="checkbox"/> the name	<input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence
Name and Address ANDRITZ-AHLSTROM OY Särkiniementie 3 FIN-00210 Helsinki Finland	State of Nationality FI	State of Residence FI
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	
3. Further observations, if necessary:		
4. A copy of this notification has been sent to:		
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:	

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Anne KARKACHI Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---

Method for bleaching pulp with chlorine dioxide

The present invention relates to a method and an apparatus for treatment of pulp. The method and the apparatus according to the invention are particularly well applicable to
5 treatment of chemical pulp by using chlorine dioxide in a treatment phase in which the use of chlorine dioxide has been optimized.

It is a known fact from the prior art that about two decades ago cellulose fiber suspension was still bleached mainly with elemental chlorine Cl. This was done by mixing into the
10 pulp elemental chlorine which had been absorbed into cold water, max. temperature 20 C°. Then the bleaching process was allowed to continue at a low LC consistency (typical consistency about 3 - 4 %) at a temperature of 20 - 40 °C for about 60 min. In the 80's the use of chlorine started to be reduced mainly due to environmental reasons because the
15 AOX content of effluents had become an important criteria in the protection of environment and the AOX emissions could be reduced most efficiently by replacing elemental chlorine with chlorine dioxide in the bleaching.

It was found out already in the 1940's that chlorine dioxide, ClO₂, which in every-day language is called dioxide, is a usable chemical in the bleaching of pulp and in fact the
20 only chemical used at that time with which sulfate pulp could be bleached to the full brightness of over 86 - 90 % (ISO). Thus it was natural to use these chemicals originating from chlorine, i.e. both elemental chlorine and chlorine dioxide, side by side in successive treatment stages and later on in the same treatment stage to improve the quality of pulp. From this time comes also the practice of performing the bleaching
25 process containing chlorine at a relatively low temperature. Chlorine had taught the pulp mills that a suitable bleaching temperature is approximately the room temperature because chlorine gas dissolved in water evaporates at higher temperatures and the process cannot be controlled. One reason for the difficulty in the control of the process was the lack of efficient mixing methods. Until the 1970's, mixing of large chlorine volumes into
30 the pulp was successful only in a water solution at a low consistency because the operation of chemical mixers was fluctuating and the mixing results were crucially different from each other in different processes.

our invention is that the chemical is mixed with the pulp very efficiently. The purpose is to distribute the chemical into the pulp so that it can react with the residual dioxide as fast as possible, i.e. before the pulp comes to the washer. Thus, the invention covers both measured aiming at fast consumption of chemicals and destroying the residual chemicals prior to the washer, which provides for the use of short retention times reliably and without risk.

Other characteristic features of the method and apparatus of the present invention are disclosed the in appended patent claims.

The methods and the apparatus of the invention according to the invention are described more in detail below with reference to the accompanying drawings of which

Fig. 1 illustrates schematically the apparatus arrangement of a process simulated in our tests;

Fig. 2 illustrates the COD content of the fiber suspension liquid phase in different bleaching stages determined based on our studies, as a function of the number of filtrate recycles;

Fig. 3 illustrates the change in the brightness of the fiber suspension in different bleaching stages determined based on our studies, as a function of the number of filtrate recycles;

Fig. 4 illustrates the COD content of the fiber suspension liquid phase in different dioxide concentrations determined based on our studies, as a function of the number of filtrate recycles;

Fig. 5 illustrates apparatus for carrying out the chlorine dioxide treatment according a preferred embodiment of the invention; and

Fig. 6 illustrates an apparatus arrangement for carrying out the chlorine dioxide treatment according another preferred embodiment of the invention.

Fig. 1 illustrates schematically the apparatus arrangement of a process simulated in the tests, comprising a washing apparatus 10, a press, a washer or a corresponding member, and illustrating the practical situation in which an essential portion of the water and the reaction products originating from digestion or oxygen bleaching is removed from the

example vanes, for increasing the pressure. In some cases, it is also possible to use a fluidizing pump, for example a so-called MC pump, both for mixing the chemicals and for pumping pulp to a washer.

- 5 In other words, the apparatus of the invention comprises a pump, from which pulp is pumped to a reactor, which due to the short reaction time may be a relatively short duct, a mixer placed preceding the pump if dioxide is not mixed in the pump, a mixing apparatus disposed substantially at the discharge end of the reactor vessel or in the vicinity of it and mixing the chemical which eliminates the dioxide, and a washer. The essential feature of
10 the apparatus described is that pulp travels from the dioxide mixing to the washer in a closed space and thus chlorine-containing compounds are prevented from escaping to the atmosphere.

- When studying the invention the apparatus illustrated in Figure 1 was simulated in a
15 laboratory by introducing to dilution 12 continuously a pulp batch the properties of which correspond to the ones of pulp obtained conventionally from brown stock washing. Here brown stock means, as was stated above, chemical pulp which has been washed and screened, or washed, screened and bleached with oxygen, or washed, screened and treated with ozone. As brown stock washing is typically performed with a press, the pulp was
20 brought to the dilution at the discharge consistency of the press, which is typically about 30 %. After the first dilution with clean water to the consistency of about ten percent, chlorine dioxide was added to the pulp under vigorous mixing substantially during the whole time the dioxide was added. Finally, the pulp was bleached in laboratory equipment and the filtrate separated while thickening the pulp was returned from the
25 wash, which corresponds to the washer 20 in Fig. 1, to be used as dilution liquid in the new pulp batch to be bleached, which procedure corresponds to the dilution 12 after the washing apparatus 10. As particularly the wash filtrate during the continuous recycling was to be studied, a sample was taken from the wash filtrate from each cycle, and the amount of organic solids in it was determined by an analysis depicting it, i.e. by the co-
30 called COD (mg/l). Quite a number of these bleaching processes were performed by recycling the filtrate of the washer in the way described above. It was found out that the recycling of the filtrate from the bleaching decreased the bleaching result by several

the bleaching reactions in all the tests.

Table 2

D₀ stage

5

Consistency 10 %, amount of softwood pulp 135 g, Kappa 16.7, Viscosity 1108, Brightness 35.5

10	Code	Injection Dilution		Temp Brightness	D dose		Time
		Kappa	Visco		°C	kg/adt	
		min	(after E stage)				
15	1	100%	water		60	38.41	
		5	3.2	1027	57.4		
	2	100%	water		70	38.41	
		5	3.3	1036	57.2		
	3	100%	water		85	38.41	
		5	3.4	1030	57.7		
20	4	50+50	water		70	38.41	
		3+3	3.3	1019	57.2		
	5	50+50	water		85	38.41	
		3+3	3.4	992	58.1		
25	6	50+50	D ₀ clean		70	38.41	
		2+2	3.3	1007	55.3		
	7	50+50	D ₀ clean		85	38.41	
		3+3	3.5	964	56.4		
30	8	100%	water		60	38.41	
		45	4.0	1042	57.9		

In the adjustment method described above, the temperature is an active parameter in ensuring the consumption of chemical and in optimizing the treatment time. This can be done in the process according to the present invention because the retention between the mixing of the chemicals and the end of the process is short. As the mixing of chemicals is according to our study an essential part of the process in order to ensure a quick reaction, 5 the process is provided with one or several efficient chemical mixer/s. Thus the chemical may be mixed for example with two mixers disposed one after the other in a tube line.

According to a further embodiment of the present invention, an essential part of the process is to guide the process with the temperature so that the process is in contact with 10 the chemicals only as long as is necessary for the consumption of the bleaching chemical. In the prior art, i.e. in almost all the D_0 stages of the world, the process conditions have been determined so certain (mainly according to the kinetic model already referred to earlier in several connections) than all the chemical is consumed much before the top of 15 the tower and the end stage contains reactions products and pulp treated with the bleaching chemical. This gives a change to pulp quality losses, particularly to decrease of pulp brightness as by-reactions continue for a long time before the pulp bleaching stage ends, i.e. before the pulp arrives to a washer/press. The method according to our invention allows active adjustment of the bleaching reaction to continue during the whole 20 retention of the reactor but prevents it from continuing to a level where the bleaching chemical has already been consumed and the quality losses begin to occur without the positive bleaching effect provided by the bleaching chemical.

Figure 5 illustrates an apparatus according to a preferred embodiment of the invention for 25 performing a chlorine dioxide bleaching stage D_0 . It comprises a high-intensity, preferably a so-called fluidizing mixer 30, by means of which chlorine dioxide and if necessary either oxygen or alkali is mixed into the pulp in order to adjust the pH. Close to the mixer 30 in connection with the D_0 stage, preferably prior to the mixer 30, a heater has been provided, which may be for example a direct or an indirect steam heater 32 or a 30 liquid – liquid heater. After the chemical mixing and the heating, the pulp is guided to a reaction vessel, i.e. a treatment tower 34. After the tower 34, residual chlorine dioxide is determined from the pulp by a residue measurement, based on which it is possible, and in

When the process apparatus described above is desired to be used as optimally as possible it works so that so much chlorine dioxide is dosed to the first treatment step, i.e. to the mixer 30, that its consistency in the fiber suspension becomes less than 2.5 g/l, preferably 2.9 g/l calculated as active chlorine. In most cases this dose can be performed by calculating in relation to the pulp flow as the travel of chlorine dioxide counter-currently from the filtrates obtained from wash stages subsequent to the process is prevented. The bleaching stage tower means in the process sense the retention after the mixing, which may be for example a tube or an enlargement of a tube. The bleaching stage and the retention after it have been dimensioned in the process for a certain production whereby the residue measurement has been provided, in view of the adjustability of the process, advantageously in the discharge of the pulp; based on the measurement the heating of the pulp prior to feeding of it to the reaction vessel and the amount of chlorine dioxide to be fed may be controlled so that the residue remains, according to one way of operation, practically at zero. According to another way of operation, the temperature of the pulp to be fed to another mixer is adjusted based on the residue measurement at the discharge of the tower so that if some unreacted dioxide has remained in the pulp in the first tower, the residue after the second tower does not remain detrimentally high.

Figure 6 illustrates a bleaching apparatus according to yet another preferred embodiment of the invention. The embodiment of Figure 6 differs from the one in Figure 5 in fact only in that in the embodiment illustrated in Figure 6 the process apparatus comprises three subsequent treatment towers. The apparatus embodiment depends mainly on the fact that it may be necessary in the D_0 stage to reduce the Kappa number, i.e. the lignin content of the pulp more than can be achieved in two towers using the low dioxide contents of the invention. Then it is sensible to divide the dioxide dose into three substantially equal portions so that the dioxide content in each tower remains under the limit value given above and on the other hand the chemical consumption is even.

Naturally it is clear that at its simplest many of the advantages of the invention are achievable already with apparatus, which comprises from the apparatus illustrated in figure 5 only the first reaction vessel 34 with its pulp dilution and heating apparatus 32, chemical feed apparatus 30, residual dioxide measurement 36 and wash apparatus 44.

Even with this apparatus the pulp treatment time with chlorine dioxide can be optimized so that the pulp does not stay too long in contact with the reaction products.

Thus it is clear that the bleaching process according to the invention may be adapted to the required decrease in Kappa number merely by changing the number of treatment towers. It should be noted that even if this seems now to be a solution involving expensive apparatus, it is quite the opposite. If the initial situation is that prior art dioxide treatments require treatment times of 0.5 – 1 hour, they have to be performed in large bricked bleaching towers. A bricked tower instead of an ordinary metal tower is required because of the strong corrosive influence of chlorine dioxide. Now, when treatment times of only of the order of 1 – 10 minutes are required, a substantially smaller treatment vessel is required, which may be even a glass fiber or standard tube vessel, which is small compared with the conventional towers, and the manufacturing costs as well as construction, erection, isolation and instrumentation costs of it are only a fraction of those of the corresponding prior art bricked towers.

When the reactions of the pulp can be arranged to take place practically in one closed space up to the wash apparatus, the process eliminates gaseous emissions; thus no gas emission collecting devices used in conventional stages are needed. This saves investment costs and is also advantageous in view of the climate protection.

As can be understood from the above description, a new chlorine dioxide bleaching method and apparatus avoiding the drawbacks and problems of prior art methods and apparatus has been developed, the characteristic features of which are disclosed in the appended claims. Thus it is clear that only a few preferred embodiments of the invention have been described above, which in no way intend to limit the scope of protection of the invention from what is defined by the patent claims.

We claim:

1. A method of treating pulp with chlorine dioxide according to which chlorine dioxide is mixed in the pulp and the mixture thus produced is fed into a treatment vessel in which the chlorine dioxide treatment is carried out at a temperature of 40 – 90°C and at a pH of 1.5 – 6.5, characterized in that the pulp is discharged from the treatment vessel in a closed space straight to a chlorine dioxide stage washer ensuring that no detrimental amounts of residual dioxide remain in the pulp flowing to the washer.
2. A method as claimed in claim 1, characterized in that when pulp is being discharged from the treatment vessel, chemical is added into the pulp to deactivate the residual dioxide.
3. A method as claimed in claim 2, characterized in that the chemical addition mentioned is performed with a fluidizing high-intensity mixer.
4. A method as claimed in claim 3, characterized in that the high-intensity mixer mentioned is a static mixer or a valve over which an adequate pressure difference is ensured.
5. A method as claimed in claim 3, characterized in that the high-intensity mixer mentioned is a fluidizing discharger or a fluidizing centrifugal pump serving as a discharger.
6. A method as claimed in claim 1, characterized in that the chlorine residue is determined from the pulp at the end of the treatment vessel or after the treatment vessel.
7. A method as claimed in claim 6, characterized in that the chlorine residue is used to adjust a parameter influencing the speed of the bleaching reaction, for example temperature, pressure, or the revolution speed of the mixer.

8. A method as claimed in claim 7, characterized in that the chlorine residue is used to adjust the temperature which is used to control the chlorine dioxide bleaching reaction to last for substantially the retention time from the mixer to the treatment vessel discharge.

5

9. A method as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the treatment is carried out in several steps.

10. A method as claimed in claim 9, characterized in that the treatment time in each treatment vessel or each treatment step is less than 10 minutes.

10

11. A method as claimed in claim 9 or 10, characterized in that the dioxide stage is two-stepped, whereby about 5 – 25 kg/adt of chlorine dioxide calculated as active chlorine is dosed into each treatment step.

15

12. A method as claimed in claim 1, characterized in that the pulp to be treated is pulp, which has been screened and washed, or screened, washed and oxygen bleached, or screened, washed and ozone treated after digestion.

20 13. A method as claimed in claim 1, characterized in that the chlorine dioxide treatment in question is a bleaching D₀ stage removing lignin.

14. A method as claimed in claim 3 characterized in that, when mixing dioxide into the pulp, intensive mixing compensates temperature whereby the dioxide treatment may be performed at a lower temperature than conventionally.

25

15. A method as claimed in claim 1, characterized in that the chlorine dioxide concentration in the fiber suspension liquid phase is substantially throughout the whole treatment less than 2.5 kg/l calculated as active chlorine.

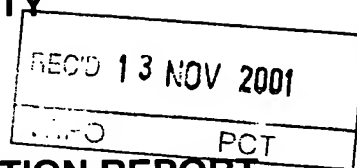
30

16. A method as claimed in claim 1, characterized in that the volume of the detrimental residual dioxide depends on the material of the washer used, which residual dioxide

volume may be determined both experimentally and based on studies to a level ensuring adequate life.

PATENT COOPERATION TREATY


PCT



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

12

Applicant's or agent's file reference P1514		FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/FI00/00724	International filing date (day/month/year) 25/08/2000	Priority date (day/month/year) 26/08/1999	
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D21C9/14			
Applicant ANDRITZ-AHSTROM OY et al.			
<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e. sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of 10 sheets.</p>			
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <ul style="list-style-type: none">I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the reportII <input type="checkbox"/> PriorityIII <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicabilityIV <input type="checkbox"/> Lack of unity of inventionV <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statementVI <input type="checkbox"/> Certain documents citedVII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international applicationVIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application			
Date of submission of the demand 08/03/2001		Date of completion of this report 09.11.2001	
Name and mailing address of the international preliminary examining authority:  European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465		Authorized officer Connor, M Telephone No. +49 89 2399 8402	



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/FI00/00724

I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rules 70.16 and 70.17)*):

Description, pages:

2-11,13,15-17,19, as originally filed
20,22,23

1,12,14,18,21,24, with telefax of 25/10/2001
25

Claims, No.:

1-15 with telefax of 25/10/2001

Drawings, sheets:

1/3-3/3 as originally filed

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language: , which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of the international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No. PCT/FI00/00724

4. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages:
- ☐ the claims, Nos.:
- ☐ the drawings, sheets:

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

(Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.)

6. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	1-15
	No:	Claims	
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	1-15
	No:	Claims	
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-15
	No:	Claims	

2. Citations and explanations
see separate sheet

VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:
see separate sheet

VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:
see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement,

1.1 The present application concerns a method of treating pulp with chlorine dioxide (ClO_2) comprising:

- (a) mixing of ClO_2 and pulp and feeding of the mixture to a treatment vessel wherein;
 - (a1) ClO_2 treatment time in each treatment vessel or step is less than 10 min;
 - (a2) ClO_2 treatment temperature is between 40-90°C;
 - (a3) ClO_2 treatment pH of 1.5-6.5;
 - (a4) said mixing between ClO_2 and pulp is intensive;
- (b) discharging the pulp from the treatment vessel to a ClO_2 stage washer; said discharge
 - (b1) taking place in a closed space; and
 - (b2) ensuring that no detrimental amounts of residual dioxide remain in the pulp flowing to the washer.

1.2 The present invention is based on the principle of enhancing the mixing of the pulp with ClO_2 using "intensive mixing" which allows ClO_2 to be consumed in a shorter time and at lower temperatures than according to accepted kinetics models based on "non-intensive" or "non-optimized" mixing (cf. p. 4, ll. 25-32). Reducing the ClO_2 treatment time at each stage allows the corrosive action of the ClO_2 on the equipment to be drastically reduced (cf. p. 25, ll. 11-16).

2 The following documents were cited in the search report:

D1: 'Chlorine dioxide in bleaching stages', REEVE D., 'TAPPI PRESS', //, 379-394, date?
D2: US-A-3745065
D3: WO-A1-9800602

3 The subject matter of claim 1 is considered to be novel and inventive pursuant to Article 33(2)&(3) PCT with respect of the cited prior art for the following reasons.

3.1 D1 discloses a method of treating pulp with ClO_2 differing from the subject matter of claim 1 of the present application in that *inter alia* the reaction time of a ClO_2

bleaching stage disclosed therein is larger than 10 min (cf. D1, p. 390, section 3.4, right col. : "three hours of retention time in each chlorine dioxide stage [...] while other have as little as 90 minutes retention time"; and Figure 17: brightness does not stabilize before 60 min treatment.

- 3.2 Similarly, ClO_2 treatment time disclosed in D2 is of "the order of 25 minutes or less" in the "preretention tube 22" and "up to 2 to 3 hours" in the "downflow tower 26" (cf. D2, col. 3, ll. 61-71).
- 3.3 D3 discloses a process for treating pulp with chlorine dioxide which differs from the subject matter of claim 1 of the present application in that in D3 residual chlorine in the pulp is eliminated in gas phase during the discharge of the treated pulp into the washer (cf. D3, p. 3, ll. 1-6 and 27-30) (compare with feature (b1) as defined in point V-1.1 supra). Furthermore, although treatment times comprised between 1 and 90 min are cited (cf. D3, p. 2, l. 32), the preferred range is 15-30 min (cf. p. 2, l. 33 and p. 3, l. 26: Example).
- 3.4 Based on the discussion of the cited prior art presented above, it is concluded that the subject matter of claim 1 of the present application is novel (Article 33(2) PCT). Since there is no hint in D1-D3 that by applying intensive mixing between the pulp and ClO_2 comparable brightness could be obtained after considerably shorter treatment times than traditionally used (i.e., shorter than 10 min), it is considered that it also involves an inventive step (Article 33(3) PCT).

Re Item VII

Certain defects in the international application

- 1 The following passages of the description of the present application lack clarity in the sense of Article 5 PCT:
- p. 2, ll. 25-26: "Using chlorine the pulp mills..." is not clear; it could (maybe) be replaced by an expression of the type "Prior experience using chlorine in pulp mills taught that a suitable bleaching temperature is approximately room temperature..."
 - p. 24, ll. 25-26: "the low dioxide contents of the invention": claim 1 does not

- even mention chlorine dioxide contents, so it cannot be part of the invention;
- the references to Figure 4 made on p. 12, l. 21 and p. 16, §1 are rather confusing since COD contents are announced where ISO-brightness is plotted.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

- 1 Claims 1 and 2 of the present application lack clarity in the sense of Article 6 PCT for the following reasons.
 - 1.1 The expression "straight to" is construed as meaning "without any intermediate step" between the treatment vessel (18, 42) and the washer (20, 44). Claim 2, however, calls for a method according to claim 1 comprising the addition of chemicals to the pulp between the treatment vessel (18, 42) and the washer (20, 42) in direct contradiction with the aforementioned expression in claim 1.
 - 1.2 The expression "no detrimental amounts" in claim 1 is vague and indefinite and does not define the scope of protection sought by the applicant. The applicant is requested to quantify (cf. e.g., p. 17, l. 8: 2.0 g/l; or p. 24, l. 3: 2.5 g/l).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 00/00724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7: D21C 9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7: D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TAPPI Press, Reeve. D.: "Chlorine Dioxide in Bleaching Stages", pp. 379-394 --	1-16
A	US 3745065 A (J.E. NIILLO RAMA), 10 July 1973 (10.07.73), column 3, line 29 - line 40; column 4, line 14 - line 38 --	1-16
A	WO 9800602 A1 (SUNDS DEFIBRATOR INDUSTRIES AB), 8 January 1998 (08.01.98), page 2, line 26 - page 3, line 15 -- -----	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 December 2000

Date of mailing of the international search report

02-01-2001

Name and mailing address of the ISA/

Swedish Patent Office

Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM

Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Marianne Bratsberg/ELY

Telephone No. +46 8 782 25 00

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FI 00/00724

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US	3745065	A	10/07/73	NONE	

WO	9800602	A1	08/01/98	AU 3468797 A	21/01/98
				EP 0909354 A	21/04/99
				SE 506938 C	02/03/98
				SE 9602602 A	29/12/97

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 24.08.2000 02:38:36 PM

0 0-1	For receiving Office use only International Application No.	PCT/FI 0 0 / 0 0 7 2 4
0-2	International Filing Date	2 5 AUG 2000 (2 5 -08- 2000)
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	The Finnish Patent Office PCT International Application
0-4 0-4-1	Form - PCT/RO/101 PCT Request Prepared using	PCT-EASY Version 2.91 (updated 01.07.2000)
0-5	Petition The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	Receiving Office (specified by the applicant)	National Board of Patents and Registration (Finland) (RO/FI)
0-7	Applicant's or agent's file reference	P1514
I	Title of invention	METHOD AND APPARATUS FOR TREATMENT OF PULP
II II-1 II-2 II-4 II-5	Applicant This person is: Applicant for Name Address:	applicant only all designated States except US ANDRITZ-AHLSTROM OY Lars Sonckin kaari 12 FIN-02600 Espoo Finland
II-6 II-7	State of nationality State of residence	FI FI
III-1 III-1-1 III-1-2 III-1-4 III-1-5	Applicant and/or inventor This person is: Applicant for Name (LAST, First) Address:	applicant and inventor US only [AUTTO] Jaana ALASTALO Avaruuskatu 3 E 94 FIN-02210 Espoo Finland
III-1-6 III-1-7	State of nationality State of residence	FI FI

DELETED
BY RO/FI

RO/FI

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 24.08.2000 02:38:36 PM

III-2	Applicant and/or inventor	applicant and inventor US only PIKKA, Olavi Alhonkatu 15 FIN-48600 Karhula Finland FI FI
III-2-1	This person is:	
III-2-2	Applicant for	
III-2-4	Name (LAST, First)	
III-2-5	Address:	
III-2-6	State of nationality	
III-2-7	State of residence	
III-3	Applicant and/or inventor	applicant and inventor US only VEHMAA, Janne Oravankuja 2 B 8 FIN-49210 Huutjärvi Finland FI FI
III-3-1	This person is:	
III-3-2	Applicant for	
III-3-4	Name (LAST, First)	
III-3-5	Address:	
III-3-6	State of nationality	
III-3-7	State of residence	
IV-1	Agent or common representative; or address for correspondence The person identified below is hereby/has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	agent ANDRITZ-AHLSTROM OY Patent Department P.O.Box 18 FIN-48601 Karhula Finland +358-5-224 5345 +358-5-224 5339 firstname.lastname@ahlstrom.com
IV-1-1	Name	
IV-1-2	Address:	
IV-1-3	Telephone No.	
IV-1-4	Facsimile No.	
IV-1-5	e-mail	
V	Designation of States	
V-1	Regional Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AP: GH GM KE LS MW MZ SD SL SZ TZ UG ZW and any other State which is a Contracting State of the Harare Protocol and of the PCT EA: AM AZ BY KG KZ MD RU TJ TM and any other State which is a Contracting State of the Eurasian Patent Convention and of the PCT EP: AT BE CH&LI CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE and any other State which is a Contracting State of the European Patent Convention and of the PCT OA: BF BJ CF CG CI CM GA GN GW ML MR NE SN TD TG and any other State which is a member State of OAPI and a Contracting State of the PCT

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 24.08.2000 02:38:36 PM

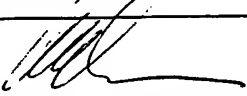
V-2	National Patent (other kinds of protection or treatment, if any, are specified between parentheses after the designation(s) concerned)	AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BY BZ CA CH&LI CN CR CU CZ DE DK DM DZ EE ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP KE KG KP KR KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NO NZ PL PT RO RU SD SE SG SI SK SL TJ TM TR TT TZ UA UG US UZ VN YU ZA ZW	
V-5	Precautionary Designation Statement In addition to the designations made under items V-1, V-2 and V-3, the applicant also makes under Rule 4.9(b) all designations which would be permitted under the PCT except any designation(s) of the State(s) indicated under item V-6 below. The applicant declares that those additional designations are subject to confirmation and that any designation which is not confirmed before the expiration of 15 months from the priority date is to be regarded as withdrawn by the applicant at the expiration of that time limit.		
V-6	Exclusion(s) from precautionary designations	NONE	
VI-1	Priority claim of earlier national application		
VI-1-1	Filing date	26 August 1999 (26.08.1999)	
VI-1-2	Number	19991815	
VI-1-3	Country	FI	
VI-2	Priority claim of earlier national application		
VI-2-1	Filing date	26 August 1999 (26.08.1999)	
VI-2-2	Number	19991816	
VI-2-3	Country	FI	
VI-3	Priority claim of earlier national application		
VI-3-1	Filing date	26 August 1999 (26.08.1999)	
VI-3-2	Number	19991817	
VI-3-3	Country	FI	
VII-1	International Searching Authority Chosen	Swedish Patent Office (ISA/SE)	
VIII	Check list	number of sheets	electronic file(s) attached
VIII-1	Request	4	-
VIII-2	Description	26	-
VIII-3	Claims	3	-
VIII-4	Abstract	1	p1514abstract.txt
VIII-5	Drawings	3	-
VIII-7	TOTAL	37	
	Accompanying items	paper document(s) attached	electronic file(s) attached
VIII-8	Fee calculation sheet	✓	-
VIII-16	PCT-EASY diskette	-	diskette

VIII-17 Other (specified): Official Action

VIII-18 Copy of general power of attorney

PCT REQUEST

Original (for SUBMISSION) - printed on 24.08.2000 02:38:36 PM

VIII-18	Figure of the drawings which should accompany the abstract	5
VIII-19	Language of filing of the international application	Finnish
IX-1	Signature of applicant or agent	
IX-1-1	Name	ANDRITZ-AHLSTROM OY
IX-1-2	Name of signatory	ANSALA, Jyrki
IX-1-3	Capacity	agent

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	Date of actual receipt of the purported international application	25 AUG 2000 (25 -08- 2000)
10-2	Drawings:	
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application	
10-4	Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)	
10-5	International Searching Authority	ISA/SE
10-6	Transmittal of search copy delayed until search fee is paid	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	Date of receipt of the record copy by the International Bureau	19 SEPTEMBER 2000 (19. 09. 00)
------	--	--------------------------------

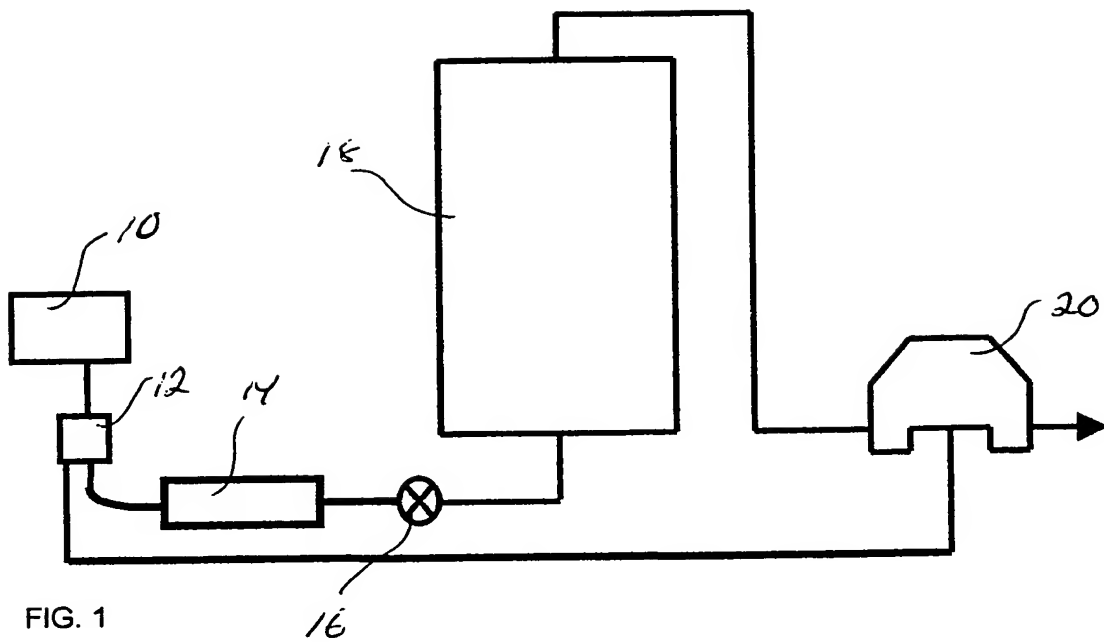


FIG. 1

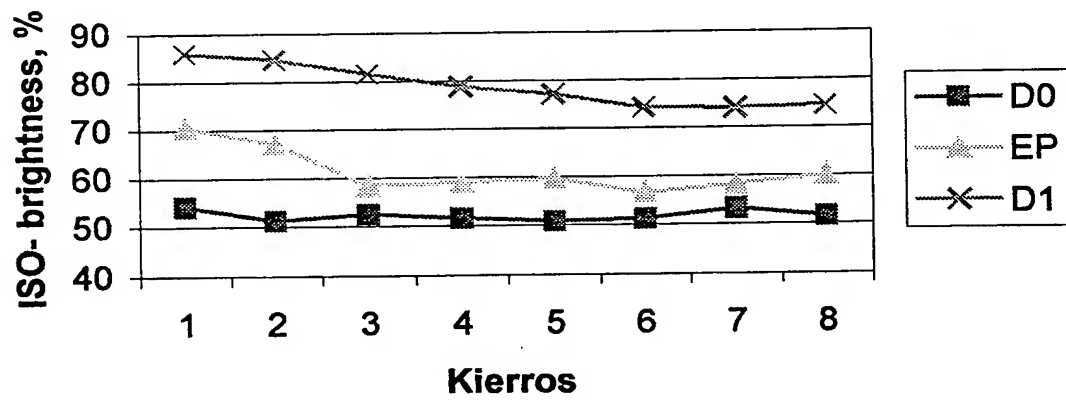


FIG. 2

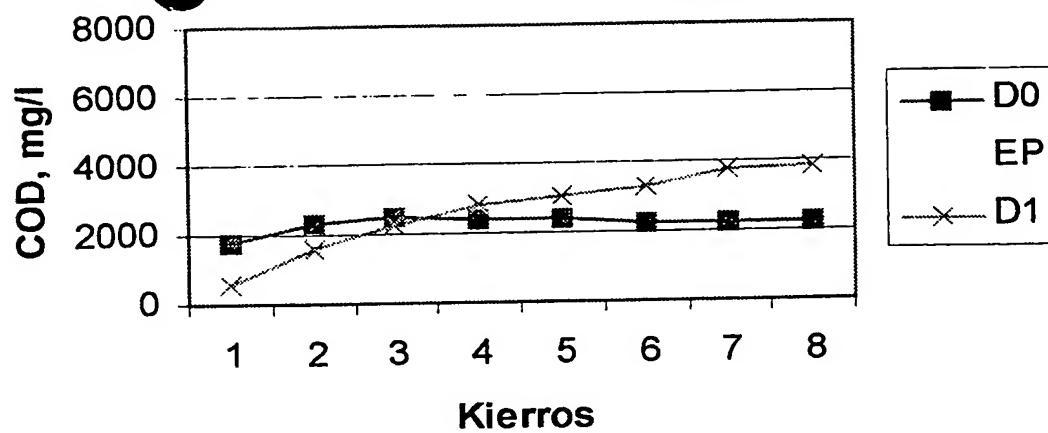


FIG. 3

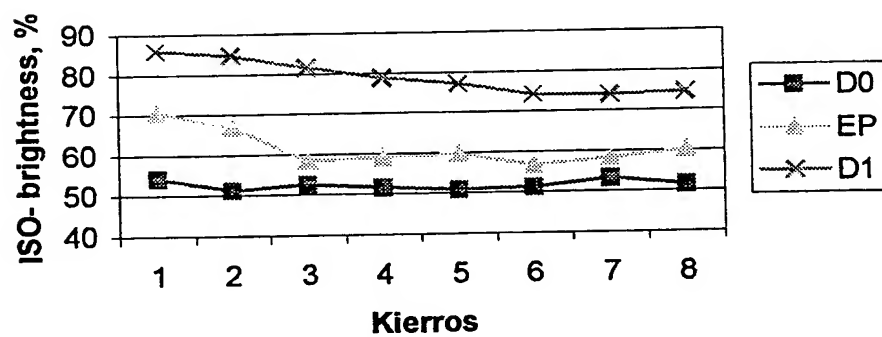


FIG. 4

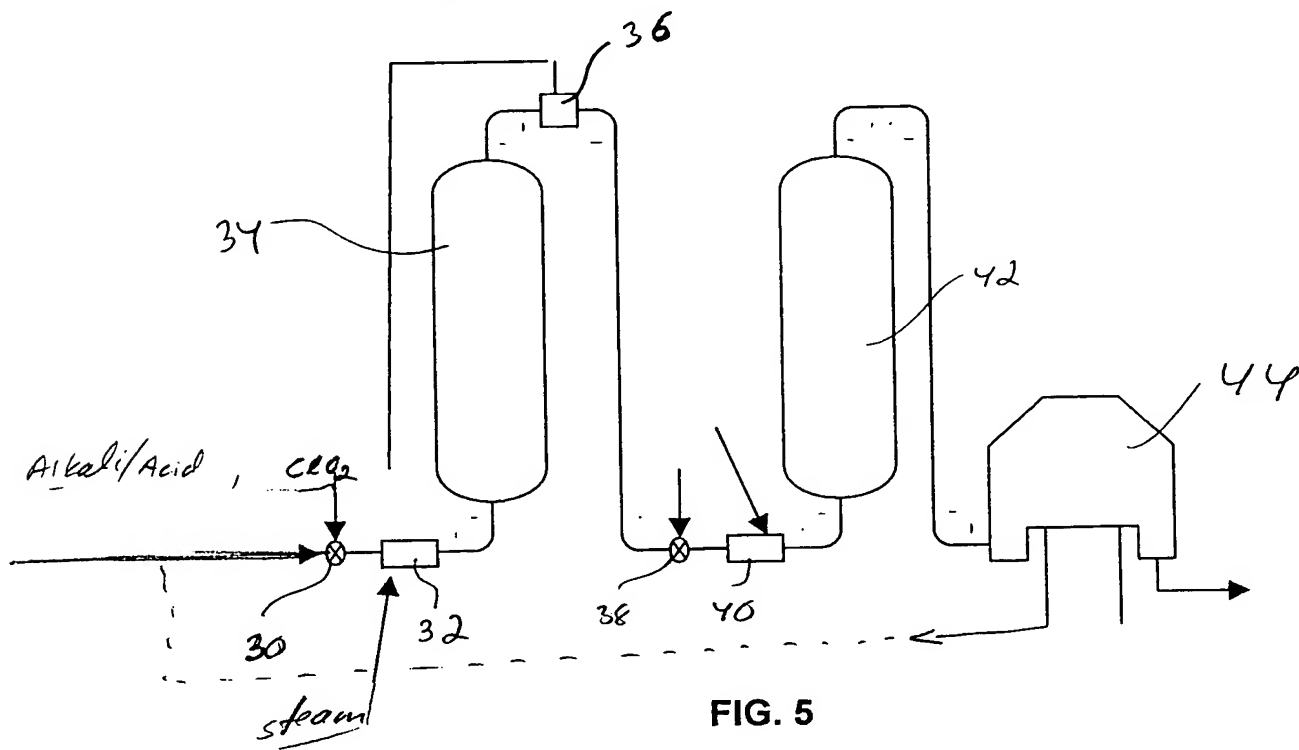


FIG. 5

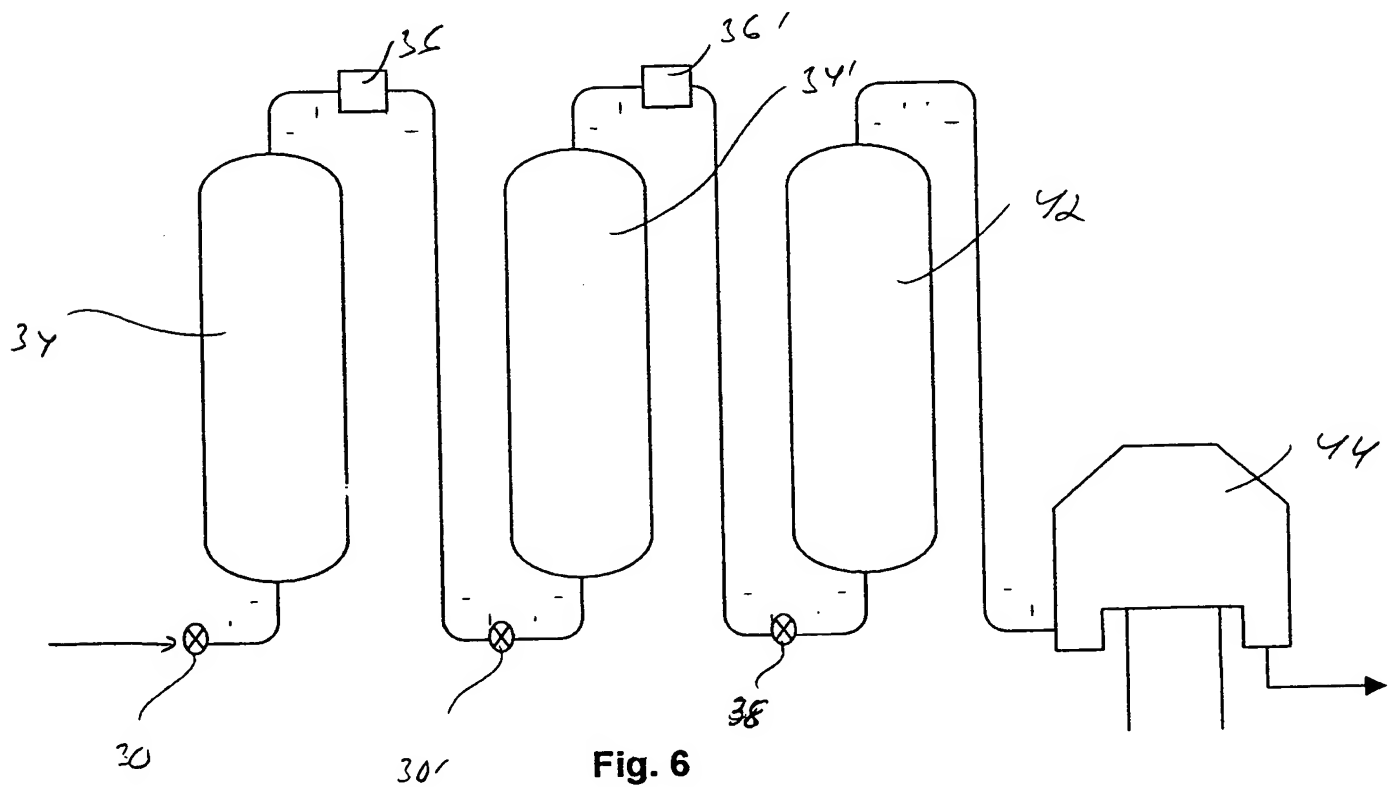


Fig. 6

Menetelmä ja laitteisto massan käsittelemiseksi

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä ja laite massan käsittelemiseksi. Erityisen hyvin keksinnön mukainen menetelmä ja laitteisto soveltuvat kemiallisen massan käsittelemiseen klooridioksidia hyväksi käyttäen käsittelyvaiheessa, jossa on pystytty optimoimaan klooridioksidin käyttö.

Tekniikan tasosta tunnetaan, että vielä pari vuosikymmentä sitten selluloosakuitususpensioita valkaistiin pääasiassa alkuainekloorilla, Cl. Tämä suoritettiin siten, että massan joukkoon sekoitettiin kylmään veteen, lämpötila max 20 °C, imeytettyä alkuaineklooria. Valkaisun annettiin sitten jatkoa matalassa LC sakeudessa (sakeus tyypillisesti noin 3 – 4 %) 20 - 40 °C lämpötilassa noin 60 minuutin ajan. Pääasiassa ympäristönsuojelullisista syistä kloorin käyttöä alettiin vähentää 1980-luvulla, koska jätevesien AOX-pitoisuudesta oli tullut tärkeä ympäristönsuojelun kriteeri ja AOX-päästöjä voitiin tehokkaimmin vähentää siirtymällä alkuainekloorista klooridioksidin käyttöön valkaisussa.

Alunperin jo 40-luvulla oli huomattu, että klooridioksidi, ClO₂, jota yleisessä kielenkäytössä kutsutaan myös pelkäksi dioksidiksi, on käyttökelpoinen kemikaali massan valkaisuun ja itse asiassa ainoa silloin käytössä ollut kemikaali, jolla sulfaattimassaa voitiin valkaista täyteen yli 86-90 % (ISO) vaaleuteen. Siten oli luonnollista, että näitä klooriperäisiä kemikaaleja, siis sekä alkuaineklooria että klooridioksidia, käytettiin alussa rinnakkain peräkkäisissä käsittelyvaiheissa ja jatkossa samassa käsittelyvaiheessa massan laadun parantamiseksi. Tältä ajalta saakka on peräisin se käytäntö, että yleensäkin klooria sisältävillä aineilla valkaistaessa käytettävä valkaisulämpötila on suhteellisen matala. Kloori oli aikanaan opettanut sellutehtaille, että sopiva valkaisulämpötila on noin huoneenlämpö, koska korkeammissa lämpötiloissa veteen liotettu kloorikaasu haihtuu eikä prosessia voida hallita. Eräänä syynä prosessien vaikealle hallittavuudelle oli tehokkaiden sekoitusmenetelmien puute. Aina 70-luvulle asti korkean kloorimäärän sekoittaminen massaan ei onnistunut kuin matalassa sakeudessa

vesiliuoksessa, koska kemikaalisekoittajien toiminta oli ailahtelevaa, ja sekoitustulokset poikkesivat ratkaisevasti toisistaan eri prosessien välillä.

5 Kemikaalien sekoituksesta aiheutuva ongelma poistui käytännöllisesti katsoen kokonaan, kun korkeaintensiteettiset fluidisoivat sekoittajat tulivat markkinoille ja niitä ruvettiin käyttämään sekä MC- että LC- valkaisuvaiheissa. Samalla voitiin alkuainekloorin osalta siirtyä käyttämään vesiliuoksen sijasta kaasumaista klooria, joka liuotettiin suoraan massasuspension nesteeseen ja joka reagoi siitä massan kanssa ilman erillistä liuotusta. Parhaimillaan koko annosteltu kemikaali saatiin tehokkaan sekoituksen ansiosta kulutettua prosessissa loppuun.

15 Sekoitus on tärkeä massan valkaisun osa, jolla varmistetaan että jokaisen kuidun ympärillä on tasainen kemikaaliväkevyys. Massan laadun kannalta nähtiin klooridioksidin sekoittaminen edulliseksi kloorausvaiheeseen, ja samalla voitiin lämpötilaa kloorausvaiheessa nostaa, koska kemikaali saatiin tehokkaan sekoituksen ansiosta kulumaan loppuun hyvin nopeasti ja tasaisesti, ja dioksidilisäyksen katsottiin suojelevan massaa laatutappioilta korkeassa lämpötilassa.

20 Koska jo 70-luvun lopulta saakka on johtavana trendinä ollut prosessien sulkeminen ja jäteveden käytön vähentäminen, on korkeamman lämpötilan käytöstä C, C/D ja D₀-vaiheessa saatu etua tehtaan lämpötaseen kannalta. MC-sakeudessa suoritettavaan valkaisuvaiheeseen siirtyminen oli välttämätöntä, koska sellutehtaita alettiin varustaa nykyaikaisilla biologisilla jätevedenpuhdistuslaitteistoilla, joiden toiminnan kannalta oli oleellista veden määrän vähentäminen ja konsentraatioiden kasvattaminen. Lopulta ympäristönsuojelullisista syistä kloorin käytöstä luovuttiin, ja ensimmäinen, tyypillisesti delignifioiva, elektrofiilinen, valkaisuvaihe on muuttunut pelkäksi dioksidivaiheeksi ns. D₀- vaihe.

30 Toisin sanoen varsinkin valkaisuusekvenssin ensimmäisenä vaiheena olevan klooridioksidivalkaisu vaiheen lämpötilaa on nostettu hyvin hitaasti, ennakkoluo-
lojen poistumisen tahtiin, niin, että nykyisin tavanomainen käsittelylämpötila on

MC-sakeusvaiheissa laajalla välillä luokkaa 45 - 70°C. Vasta aivan viime vuosina, 90-luvun puolivälin tienoilla, on delignifioiva dioksidivalkaisu D₀ ehdotettu suoritettavan korkeammassa lämpötilassa, toisin sanoen lähellä 100 astetta tai jopa sen yli olevassa lämpötilassa, jossa tapauksessa käytetään kokonaan
5 paineistettua prosessia kuituspension veden kiehumisen estämiseksi. Kuitenkin riskiksi on kaikissa tapauksissa koettu massan laadun heikkeneminen. Lämpötilan nostaminen prosessitekniikassa yleensä johtaa kemiallisten reaktioiden nopeutumiseen ja sitä kautta kemikaalien nopeampaan kulumiseen. Ja haitallisena ominaisuutena dioksidia käytettäessä kloridipitoisten hönkien
10 määrän kasvuun. Lisäksi korkeassa yli 90 °C lämpötilassa korroosiovaara kloridipitoisen nesteen läsnäollessa kasvaa. Edelleen yli 90 asteen lämpötila on hankala tehtaan lämpötaseen kannalta.

Klooridioksidikäsittelyt jakautuvat valkaisuensekvensseissä kemiallisen luonteensa
15 perusteella kahteen erilaiseen vaiheeseen, joilla on erilaiset tarkoitukset ja prosessiolosuhteet. Ns. D₀ vaihe on delignifioiva käsittelyvaihe, jonka pääasiallinen tarkoitus on massan kappaluvun alentaminen ja jonka pääreaktio on puukemiallisissa julkaisuissa kuvattu elektrofiilinen vaiheena. Koska aihetta käsittelevät julkaisut ovat pääasiassa yli 10 vuotta vanhoja, kirjallisuudessa ei juuri-
20 kaan keskitytä pelkkään D₀ vaiheeseen, vaan puhutaan yhdistetystä CD vaiheesta, ns. kloorauksesta, jossa dioksidia käytetään yhdessä alkuainekloorin kanssa. Myöhemmin valkaisuensekvenssissä olevat D1-, D2 -jne. -vaiheet ovat valkaisevia (brightening) vaiheita, joissa pyrkimyksenä on nostaa massan
25 vaaleutta ja joiden kemiallinen reaktio on pääasiassa nukleofiilinen. Tämä on kemialliselta luonteeltaan erilainen ja tähän vaikuttavat täysin erityyppiset ohjausparametrit kuin D₀-vaiheeseen. Kirjallisuus mm. (Pulp and paper manufacture, Volume 5, Alkaline Pulping, Tappi 1989) antaa etenkin valkaiseville dioksidivaiheille hyvin selkeästi lämpötilasuositukseksi 50 - 90°C ja käsittelyajaksi yli
30 kaksi tuntia. Nukleofiilinen (valkaiseva) ja elektrofiilinen (delignifioiva) dioksidi-vaihe erotetaan kirjallisuudessa pH:n perusteella siten, että edellä mainitun pH-alue on 1,8 - 4 ja jälkimmäisen 3 -6,5. Joskin patenttikirjallisuudessa mainitaan jopa 8:an saakka ulottuvia pH-arvoja. Edellä mainitut pH-alueet menevät jonkin

verran päällekkäin, koska pH muuttuu käsittelyvaiheen edetessä ja koska pH-lukua säädetään sen mukaan, onko valkaisussa kaksi vai kolme dioksidivaihetta.

- 5 D₀-vaiheen optimiolosuhteista on monissa yhteyksissä annettu ristiriitaisia käsityksiä, eikä optimaalisia olosuhteita ole kyetty aukottomasti perustelemaan. Käytännössä useimmiten valkaisu on suoritettu pH:ssa 1,8 - 3,5, edullisimmin 2,2 - 3, lämpötilassa 45 - 60°C ja viive on ollut noin ½ - 1 tuntia, mutta lämpötilan noston ei suoranaisesti ole läheskään aina voitu osoittaa tuot-
- 10 tavan laatutappioita. Ristiriitaiset käsitykset optimiolosuhteista ovat osaltaan johtuneet sekoitustekniikan kehittymisestä. Samallakin tehtaalla D₀-vaihe on saattanut toimia eri tavoin johtuen eritehoisesta sekoituksesta. Omissa tutkimuksissamme olemme havainneet, että kemikaalit kuluvat erittäin nopeasti ja lämpötilan muuttaminen pienellä vaihteluvälillä ei kokonaisuudessaan vaikuta
- 15 massan laatuun niin merkittävästi, kuin on luultu.

- Klooridioksidin annostelua käsittelyvaiheeseen on tunnetun tekniikan avulla ohjattu siten, että sekoittimelta reaktoriin menevään syöttöputkeen on järjestetty sekä jäännöskemikaalia mittaava että massan vaaleutta indikoiva mittausanturi,
- 20 joiden antaman informaation perusteella kemikaalin syöttöä on ohjattu. Laitteiston avulla on säädetty käsittelyvaiheessa tarvittavan kemikaalin määrä, mutta aika ajoin on ongelmaksi koettu antureiden antaman tiedon tulkinta vaihtelevista prosessioista johtuen. Mittaus on teknisistä syistä suoritettu alle puolen minuutin viiveen jälkeen itse kemikaalien sekoituksesta, jolloin koko val-
- 25 kaisukäsittelyn viiveestä on vielä tunnetun tekniikan mukaisissa prosesseissa tyypillisesti 30 - 60 minuuttia jäljellä. Siten on selvää, että hyvin lyhyen viiveen kuluttua sekoittimen jälkeen määritetty kemikaalijäännös on indikatiivinen eikä anna kattavaa kuvaa valkaisun etenemisestä ja sen nopeudesta.

- 30 Suorittamissamme tutkimuksissa olemme havainneet, että, jos massan sekoitus pidetään riittävän tehokkaana, voidaan kemikaalit kuluttaa loppuun klooridioksidivaiheessa lyhyessä reaktioajassa ja huomattavasti alhaisemmassa lämpöti-

lassa, kuin mitä viime aikoina yleisessä keskustelussa hyväksytty kineettinen malli (Chlorine Dioxide Delignification Kinetics and Eop Extraction of Softwood Kraft Pulp, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 75, February 1997) antaisi aiheen olettaa. Suorittamissamme kokeissa saatiin jo 60 °C

5 lämpötilassa massasuspensioon sekoitettu klooridioksidi kulumaan muutamassa minuutissa täydellisesti, kun sekoitus oli riittävän tehokas. Massan käsittelystä saatiin yhteneviä tuloksia sekä useammassa vaiheessa tehdyissä kokeissa että yhdessä vaiheessa tehdyssä kokeessa. Kaikissa kokeissa käytettiin tehokasta laboratorioreaktoria. Vaikka lämpötilalla ei tässä yhteydessä sa-

10 atukaan suoraa yhteyttä massan kappaluvun alenemaan, kemikaalijäännöksen tai massan vaaleuteen, sen merkitys on tunnettu reaktiota kiihdyttävä tekijänä tunnetun tekniikan mukaisissa installaatioissa sekä kemian peruskirjallisuudessa, ja on todennettu myös muissa laboratoriokokeissa. On kokeiden perusteella selvää, ettei lämpötilan tarvitse olla yli 85 - 90 °C nopean reaktion aikaansaamiseksi. Täten edellä mainittu kineettinen malli antaa kemikaalin kulu-

15 misesta todellisuutta hitaamman kuvan, jos kemikaali annostellaan käyttäen voimakasta sekoitusta. Kyseiseen kineettiseen malliin johtava tutkimus on tehty laboratorio-oloissa ja kokeita ei todennäköisesti tehty nykyisin käytössä olevilla fludisoivaan sekoitukseen mahdollisuuden antavilla laboratorioreaktoreilla. Siten

20 kokeen kineettisessä mallissa reaktiokinetiikka on sekoituksen rajoittama, koska sekoituksen merkitystä ei voitu huomioida. Täten voidaan vetää johtopäätös, että lämpötilan nosto, sekoitustehon lisääminen ja viiveen kasvattaminen kompensoivat toinen toistaan.

25 EP-B1-0 496 782 käsittelee D1- ja D2- vaiheita, jotka siis ovat valkaisevia, nukleofiilisiä käsittelyvaiheita. Julkaisun mukaan nämä vaiheet suoritetaan kaksisiportaisena vaiheena, jossa ensimmäisessä vaiheessa pH on luokkaa 6.0 – 10.0 ja sekoitusaika 5 – 40 minuttia sekä toisessa vaiheessa pH on 1.9 – 4.2 ja käsittelyaika kaksi tuntia tai enemmän. Lämpötila kummassakin portaassa on

30 noin 55 – 85 °C. Tarkoituksena julkaisussa kuvatulla kaksisiportaisella käsittelyllä on saavuttaa suurempi vaaleus kuin aiemmin tietyllä klooridioksidiannostuksella tai vastaavasti päästä samaan vaaleuteen pienemmällä dioksidiannostuksella.

Julkaisun mukaisessa käsittelyvaiheessa klooridioksidia ei välttämättä tarvitse lisätä ollenkaan toiseen käsittelyportaaseen, vaan julkaisun mukaan myös hapottamalla aikaansaatu matala pH riittää haluttuun lopputulokseen.

5 SE-C2-504 210 käsittelee monivaiheista valkaisuprosessia, jossa klooridioksidia käytetään ainakin yhdessä vaiheessa. Julkaisun mukainen klooridioksidivaihe suoritetaan 90 – 130 asteen lämpötilassa, 0.1 – 10 bar'in ylipaineessa, 8 – 40 %:n sakeudessa reaktioajan ollessa 1 – 90 minuuttia. Julkaisun mukaan ky-
10 seinen paineellinen dioksidivaihe soveltuu sekä sekvenssin alkuun että lop- puun. Tässä patenttijulkaisussa kuvattu menetelmä pohjautuu Sunds Defibrator Industries AB:n tutkimukseen, jota käsittelee myös artikkeli "Advancing the Chlorine Dioxide Process, Nordén & Mellander, The 12th Sunds Defibrator In-
ternational Technical Seminar, May 29. – 31. 1996, Sundsvall). Sekä em. artik-
15 kelissa että patentissa lähdetään siitä, että edullinen käsittelyaika on 15 minuut- tia tai suurempi. Siten sekä patenttijulkaisussa että edellä mainitussa artikke-
lissa kuvatus menetelmän reaktiokinetiikka vastaa jo edellä mainitussa tut-
kimuksessa esitettyä kineettistä mallia, kun kineettinen malli lasketaan ky-
seiselle 90-130 °C lämpötilalle.

20 WO-A-98/00602 käsittelee monivaiheista valkaisusekvenssiä, jossa lähtöko- htana on edellä mainitussa patentissa SE-C2-504 210 kuvattu dioksidivaihe. Tätä vaihetta on jatkettu, siis ilman välillä suoritettavaa pesua, tavallaan toisella käsittelyportaalla, jossa alaspäin virtaavassa tornissa sekä massan käsittely-
25 painetta että lämpötilaa on alennettu, jolloin massassa olevat klooridioksidi- jäämät erottuvat mainitun alaspäin virtaavan tornin kaasufaasiin, josta ne ovat poistettavissa.

Siten edellä esitetyistä tekniikan tason julkaisuista on tullut tunnetuksi sekä
kuuma että paineistettu dioksidivaihe. Samoin myös kaksiportainen, ja vielä
30 sellainen, ettei pelkkä lyhyt viive ja sekoitus aika riitä, klooridioksidivaihe on tun- nettu, joskin nimenomaan valkaisevaksi vaiheeksi tähdättynä. Osittain julkaisut
pyrkivät myös käytettävän klooridioksidin määrän pienentämiseen ja valkaisuta-

pahtuman tehostamiseen. Kuitenkin näihin päämääriin pyritään ainoastaan joko lämpötilaa kohottamalla tai järjestämällä valkaisuvaihe kaksipuolaiseksi. Kaikille edellä siteeratuissa julkaisuissa kuvatuille prosesseille on kuitenkin ominaista, että dioksidivaihe on joko pitkäkestoinen, luokkaa yli 30 minuuttia, tai sitten hyvin kuuma ja paineistettu, jolloin korkean lämpötilan ja paineistuksen katsotaan antavan mahdollisuuden hieman lyhyemmän reaktioajan käyttöön. Missään julkaisussa ei kuitenkaan kehoiteta suorittamaan ensimmäistä klooridioksidikäsittelyä ruskean massan pesun tai happivalkaisun jälkeen muutaman minuutin käsittelyajalla ennalta tunnetussa matalassa lämpötilassa, kun pH on välillä 2 – 4 käsittelyn alussa ja 2 – 3 sen lopussa.

Suorittamissamme tutkimuksissa olemme kuitenkin havainneet, että tekniikan tason mukaisista menetelmistä löytyy monia heikkouksia, joita parantamalla klooridioksidivaiheen käyttötaloudellisuus voidaan tuoda aivan uudelle tasolle. Näissä tunnetun tekniikan mukaisissa ratkaisuissa ei ole esimerkiksi huomioitu eikä ainakaan systemaattisesti raportoitu sekoituksen merkitystä reaktion nopeuttajana ja toisaalta lämpötilaa ei ole käytetty aktiivisena parametrina kemikaalin kulutuksen ohjaamiseksi. Lisäksi tunnetun tekniikan mukaisissa ratkaisuissa dioksidikäsittely on tehty matalaintensiteetisellä sekoituksella suoritettujen laboratoriotestien perusteella, joten sekoituksen vaikutusta ei ole ymmärretty. Toisaalta, vaikka fluidisoivia sekoittimia onkin käytetty, niiden antaman sekoitustehon merkitystä ei ole täysin osattu käyttää hyväksi.

Eräs esillä olevan keksinnön pääasiallisista pyrkimyksistä on minimoida klooridioksidin kulutus kuitenkin tinkimättä käsittelyn tehosta ja lopputuloksesta.

Eräänä toisena tavoitteena on pienentää D_0 -vaiheessa tarvittavien laitteistojen kokoa ja sitä kautta tehtaan investointeja. Tekniikan tason mukaiset D_0 -vaiheet on suoritettu suhteellisen pitkällä käsittelyajalla, joka vaatii suhteellisen suuren kokoisen käsittelytornin, joka puolestaan on sekä tilaa vievä että etenkin kustannuksia synnyttävä investointi, koska klooridioksidin korroosiovaikutuksen

vuoksi takia torni on useimmiten rakennettava tiilivuorattuna, titaanista tai korroosiota kestävästä erikoisteräksestä.

5 Eräänä kolmantena tavoitteena on parantaa vaiheen prosessiteknistä säädet-
tävyyttä, jolloin massan annetaan olla kosketuksissa kemikaalien kanssa vain
sellaisissa oloissa, joissa valkaisukemikaalia käytetään reaktioon, ja korottaa
lämpötilaa vain niin paljon, kuin tarvitaan valkaisureaktion ohjaamiseksi
kestämään sen ajan, joka massalta kuluu sen virratessa sekoittimen ja reaktio-
astian poiston välisenä matkan. Täten reaktiota voidaan säätää aktiivisesti läm-
10 pötilalla.

Eräänä neljäntenä tavoitteena on optimoida sekoituksen määrän ja tarvittavan
reaktoritilavuuden suhde siten, että varmistamalla tehokas sekoitus valkai-
sureaktio saadaan loppuun lämpötilassa 50 - 85 °C, ja estää samalla läm-
15 pötaseen kannalta epäedullisen korkea lämpötila. Tavoitteena on alhaista läm-
pötilaa käyttämällä alentaa vaiheen korroosioriskiä. Lämpötila on oleellisen
tärkeä myös siksi, että lämpötilan noustessa hönkien käsittely muuttuu ongel-
malliseksi. Alle 90 asteen lämpötilat mahdollistavat epäsuorien lämmitysmene-
telmien käytön.

20 Eräänä viidentenä tavoitteena on suodoksen kierrätyksen yhteydessä mini-
moida massan kosketus reaktiotuotteiden kanssa haitallisten sivureaktioiden
estämiseksi. Suorittamissamme kokeissa olemme havainneet, että klooridiok-
sidia kuluu sivureaktioihin esimerkiksi dioksidivaiheeseen D₀ joko ruskean mas-
25 san pesusta tai happivaiheesta tulevassa kuitususpensiossa olevan orgaanisen
aineksen kanssa. Toisin sanoen klooridioksidi ei ainoastaan reagoi kuitujen lig-
niinin kanssa, vaan myös suspension nestefaasissa olevan orgaanisen ainek-
sen kanssa.

30 Vielä eräänä lisätavoitteena on pienentää dioksidikäsittelyssä tunnetusti syn-
tyvien toksisten kloorattujen fenoliyhdisteiden määrää. Näiden fenoliyhdisteiden
on todettu syntyvän samalla, kun dioksidi reagoi käsittelyssä syntyvän tai mas-

5 sasulpussa olevan orgaanisen aineksen kanssa. Toisin sanoen reagoidessaan kuitususpension nestefaasiin liunneen orgaanisen kiintoaineen kanssa klooridioksidi muodostaa näitä kloorattuja fenoliyhdisteitä. Keksintömme kokee käsittelymenetelmää, jossa klooridioksidin reaktiot nestefaasin orgaanisten sivutuotteiden, ts. COD:lla mitattavien orgaanisten aineiden kanssa on mini-
moitu.

10 Jotta sellutehtaan aiheuttamaa ympäristökuormaa voidaan vähentää, halutaan nimenomaan valkaisusta tulevan jäteveden määrää vähentää. Silloin on useassa tunnetun tekniikan mukaisessa teollisessa installaatioissa päädytty käyttämään kuvion 1 mukaista laitteistoratkaisua. Kuitenkin jo laitteistoratkaisua tehtäessä on tiedetty, että reaktiotuotteiden kierrättäminen käsittelytornia seuraavalta pesurilta suodoksen mukana takaisin massasuspension joukkoon alentaa valkaisuvaiheen lopussa massan vaaleutta ja nostaa kemikaalien kulu-
15 tusta valkaisun aikana. Tämä on todettu myös omassa tutkimuksessamme, jossa massaa käsiteltiin sekä kierrätetyllä suodoksella että puhtaalla vedellä. Massan vaaleus D₀-vaiheessa aleni kierrätetyllä suodoksella tehdyissä valkaisuissa 2 - 5 % (ISO) vaaleusyksikköä puhtaalla vedellä laimennettuun verratuna.

20 Samansuuntaisen tutkimustulokseen päätyivät myös jo aiemmin siteeratun ki-
neettisen mallin laatijat tutkimuksessaan, jossa tietyn ajan jälkeen massan vaaleus alkoi laskea ensimmäisessä klooraus/klooridioksidivaiheessa. Vaaleu-
dessa korkein taso oli tutkimuksen mukaan saavutettavissa juuri sillä hetkellä,
25 kun kemikaalit olivat tutkimuksen mukaisissa oloissa kuluneet loppuun. Koska jäljelle massasuspensioon oli jäänyt vain vaiheen reaktiotuotteita, oli helppo ha-
vaita D₀-vaiheen reaktiotuotteiden haitallinen vaikutus vaaleuden kehittymiselle. Tämä sama havainto pätee sekä kierrätyksestä peräisin oleville reaktiotuotteille että reaktiotuotteille, jotka jäävät massan joukkoon silloin, kun reaktiota ei enää
30 kemikaalien loppumisen vuoksi jatketa.

Näistä kahdesta, siis sekä omasta että ulkopuolisesta, tutkimuksesta voidaan havaita, että vaaleuden kehittymiselle on haitallista sekä se aika, jonka massa on kosketuksissa reaktiotuotteiden kanssa että reaktiotuotteiden määrä. Tämän ongelman ratkaisemiseksi dioksidivaiheen viive eli aika kemikaalin syötöstä
5 massan seuraavaan pesuun olisi pystyttävä säätämään vain niin pitkäksi kuin massan ligniinin reaktioiden osalta on tarpeellista ts. valkaisukemikaalin loppuun kulumiseen saakka, ja valkaisu tulisi keskeyttää siinä vaiheessa, kun kemikaalit ovat kuluneet loppuun. Tällöin saadaan minimoitua se aika, jonka massa on kosketuksissa valkaisun jäteliemen kanssa ja siten myös vaaleustappiot alenevat pienimmiksi mahdollisiksi. Haitalliset sivureaktiot kulkevat käytännössä itse pääreaktion suhteen hieman jäljessä, sillä sivureaktiot vaativat alkaakseen reaktiotuotteiden läsnäoloa nestefaasissa. Kun itse pääreaktiota valkaisukemikaalien kanssa voidaan aktiivisesti hallita reaktion lämpötilaa säätämällä, myös haitallisten sivureaktioiden määrä eli kyseisille reaktioille
10 käytettävissä oleva aika saadaan vähenemään minimiin. Tämä on oleellista aina D_0 -vaiheessa, mutta erityisen oleellista se on silloin, kun valkaisu tehdään siten, että jo alkuperäisen sulpun laimentamiseen on käytetty suodosta, joka on peräisin samasta D_0 -vaiheesta. Tällöin tämän kierrätyksen haittojen minimoimiseksi on viive D_0 -vaiheessa säädettävä lyhyeksi.

20

Suorittamiemme tutkimusten mukaan lyhyellä dioksidivaiheella ja voimakkaalla sekoituksella suodoksen läsnäollessa voidaan massalla D_0 -E-valkaisussa, jossa E on alkalivaihe, saavuttaa vaaleustaso, joka on hyvin lähellä puhtaalla vedellä tehtyjä valkaisuja. Koska vaaleus on kehittynyt hyvin D_0 -vaiheen reaktiotuotteiden läsnäollessa, voidaan massan käsittelyaikaa lyhentämällä vähentää myös
25 vaaleusmenetystä vaiheessa, jossa valkaisun reaktiotuotteita on mukana. Tämä on luonnollista, koska tutkimuksissa on osoitettu pidentyneen reaktioajan aiheuttavan massan vaaleuden putoamisen silloin, kun kemikaalit ovat jo kuluneet loppuun.

30

Suorittamissamme tutkimuksissa on myös havaittu happivaiheesta peräisin olevan orgaanisen aineksen tarvitsevan tietyn valkaisukemikaaliväkevyyden, en-

nenkuin valkaisukemikaalit kuluvat orgaanisen aineen hapettamiseen. Tämä kemikaalien kulumisen loppui kokeissamme käytännöllisesti katsoen kokonaan siinä vaiheessa, kun kemikaaliväkevyys nesteessä oli 2 g/l aktiiviklooria. Siten, jos halutaan vähentää valkaisukemikaalin kulumista reaktioihin suodoksen orgaanisen aineksen kanssa, on dioksidiväkevyys pidettävä suhteellisen matalana. Tarvittaessa klooridioksidia on mahdollista annostella massan joukkoon useassa vaiheessa. Tällöin klooridioksidin väkevyys nestefaasissa pysyy suhteellisen matalana ja dioksidi reagoi vain massassa olevien ligniiniyhdisteiden kanssa. Mm. näihin tavoitteisiin on päästy valkaisuvaiheella, jossa käsittelyt on ketjutettu siten, että klooridioksidi annostellaan massan joukkoon tarvittaessa useammassa portaassa ja siten toistaen samanlainen massan käsittely useamman kerran peräkkäin. Vaikka käsittelyiden väliin on jätettävä viivettä, viive kemikaalin riittävän kulumisen saavuttamiseksi voi tyypistyä vain muutaman sekunnin mittaiseksi olosuhteista riippuen.

15

Edellä jo mainittiin, että dioksidivaiheen viiveen kemikaalin syötöstä massan seuraavaan pesuun tulisi olla vain niin pitkä, että dioksidi ehtii tehdä tehtävänsä eli reagoida massan ligniinin kanssa. Tämä siksi, että massan laadun on todettu huononevan massan ollessa liian kauan tekemisissä reaktiotuotteiden kanssa. Tekniikan tason dioksidivaiheet on kuitenkin rakennettu niin, että niissä massa puretaan dioksiditornista atmosfääriseen tilaan, joka voi olla pudotusputki, säiliö tai vastaava, jossa massa tarvittaessa laimennetaan ja josta massa edelleen pumpataan pesurille. Tällainen viive antaa massalle aikaa reagoida edelleen reaktiotuotteiden kanssa, jolloin massan laatu laskee oleellisesti.

25

Keksintömme eräälle edulliselle suoritusmuodolle on ominaista, että mm. edellä esitetty ongelma on ratkaistu järjestämällä dioksidivaiheen pesuri mahdollisimman lähelle dioksidireaktoria. Käytännön kokeissa on jo todettu, että massa on mahdollista syöttää dioksidivaiheen syöttöpumpulla reaktorin läpi suoraan pesurille saakka, koska kemikaalien kulumisen on hyvin nopea ja reaktioita voidaan hyvin hallita.

30

- Tähän toimenpiteeseen liittyy kuitenkin uusi ongelma. Kun pesuri tuodaan lähelle dioksidireaktoria, on varmistuttava siitä, että haitallista määrää dioksidia ei pääse pesurille saakka, nimenomaan dioksidin aiheuttaman korroosiovaaran takia. Pesurin materiaalista riippuen on mahdollista sallia jonkin verran dioksidia pesuriin menevässä massassa, jolloin siis sallittavan dioksidin määrä on riippuvainen käytetyistä materiaaleista. Kullekin materiaalille on mahdollista määrittää sekä kokeellisesti että tutkimusten pohjalta riittävän eliniän varmistava jäännösdioxiditaso
- 10 Siten kyseisen ongelman takia on välttämätöntä varmistua siitä, että dioksidia ei joko ole ollenkaan jäljellä reaktorin poistossa, että dioksidi saadaan eliminoitua reaktorista poistuvan massan joukosta, tai että dioksidia on seuraavaksi prosessissa käytettävien laitteiden materiaalin sallima määrä.
- 15 Kyseiseen ongelmaan löytyy useampia ratkaisuja. Periaatteessa nämä ratkaisut jakautuvat kahteen ryhmään. Tapoihin, joilla varmistetaan, että reaktorista poistuvan massan joukossa ei ole dioksidia, ja tapoihin, joilla dioksidi eliminoidaan reaktorista poistuvasta massasta. Ensinmainitun tavan ratkaisumalleja ovat reaktiolämpötilan, - ajan ja reaktorin koon valitseminen niin, että dioksidi
- 20 ehtii reagoida hyvin ennen massan poistumista reaktorista. Luonnollisesti asiaa edesauttaa se, että dioksidi sekoitetaan massan joukkoon mahdollisimman tehokkaasti eli fluidisoivaa, toisin sanoen, korkeaintensiteettistä sekoitinta käyttäen.
- Toiseen tapaan liittyy massan mukana reaktorista poistuvan dioksidin tuhoaminen
- 25 nen ennen massan syöttämistä pesuriin. Tämä dioksidin tuhoaminen suoritetaan yleensä sekoittamalla massan joukkoon kemikaalia, useimmiten rikidioksidivettä tai natriumbisulfaattia, joka reagoi klooridioksidin kanssa muodostaen inerttejä yhdisteitä, jotka on helppo poistaa pesussa massan joukosta. Olennaista keksintömme mukaisen prosessin toteuttamiselle on, että kyseinen
- 30 kemikaali sekoitetaan massan joukkoon erittäin tehokkaasti. Tarkoituksena on luonnollisesti jakaa kemikaali massan joukkoon siten, että se pääsee reagoimaan jäännösdioxidin kanssa mahdollisimman nopeasti, eli ennen massan

kulkeutumista pesuriin. Siten keksinnön mukainen menetelmä kattaa sekä kemikaalien nopeaan kuluttamiseen tähtäävät toimenpiteet että jäännöskemikaalin tuhoamisen ennen pesuria, millä mahdollistetaan lyhyiden viiveiden käyttö luotettavasti ja riskittömästi.

5

Muut esillä olevan keksintömme mukaiselle menetelmälle ja laitteelle tunnusmerkilliset piirteet käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista.

Seuraavassa keksinnön mukaista menetelmää ja laitteistoa selitetään yksityiskohtaisemmin viittaamalla oheisiin kuvioihin, joista

10 kuvio 1 esittää kaavamaisesti kokeissamme simuloidun prosessin laitteistojärjestelyä,

kuvio 2 esittää suorittamiemme tutkimusten perusteella määritetyn kuitususpension nestefaasin COD-pitoisuuden eri valkaisuvaiheissa suodoksen kierrätys-

15 kertojen funktiona,

kuvio 3 esittää suorittamiemme tutkimusten perusteella määritettyä kuitususpension vaaleuden muuttumista eri valkaisuvaiheissa suodoksen kierrätyskertojen funktiona,

kuvio 4 esittää suorittamiemme tutkimusten perusteella määritetyn kuitususpension nestefaasin COD-pitoisuuden erilaisilla dioksidiväkevyyksillä suodoksen

20 kierrätyskertojen funktiona,

kuvio 5 esittää keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaista laitteistoratkaisua klooridioksidikäsittelyn suorittamiseksi, ja

kuvio 6 esittää keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukaista

25 laitejärjestelyä klooridioksidikäsittelyn suorittamiseksi.

Kuvio 1 esittää kaavamaisesti kokeissa simuloidun prosessin laitteistojärjestelyä, johon kuuluu pesulaite 10, puristin, pesuri tai vastaava, jolla kuvataan

30 sitä käytännön tilannetta, että edeltävästä käsittelyvaiheesta tulevasta massasta, ts. joko keiton jälkeisestä lajittelusta ja pesusta tulevasta massasta, tai myös lisäksi happivalkaistusta tai otsonikäsittelystä massasta, joita kaikkia nimitetään jatkossa ruskeaksi massaksi, poistetaan olennainen osa siinä olevasta

vedestä keitossa tai happivalkaisussa syntyneine reaktiotuotteineen pois. Pesulaitteen 10 jälkeen, etenkin jos pesulaite on puristin, massa laimennetaan positiossa 12 MC sakeuteen ennen sen johtamista sekoittimelle 16. Edelleen on edullista lämmittää massa haluttuun lämpötilaan ennen sekoitinta 16. Massa
5 voidaan lämmittää joko pesulaitteen 10 pesuvettä hyväksikäyttäen tai pesulaitteen jälkeen jollakin sopivalla tavalla. Lämmitys voidaan hoitaa esimerkiksi suoraan laimennusnesteellä, erillisessä syöttösäiliössä tai erillisellä höyrylämmittimellä 14, edullisesti suoralla höyrylämmityksellä tai lämmittämällä edellisen pesurin pesunestettä. Klooridioksidia sekoitetaan lämmitetyn ja laimennetun
10 massan joukkoon sekoittimella 16. Sekoittimella 16 on mahdollista myös sekoittaa massan joukkoon alkalia tai happoa massan pH:n säätämiseksi käsittelylle sopivaan arvoon. Paitsi ennen sekoitinta 16 on massaa mahdollista joissakin tapauksissa lämmittää haluttaessa myös vaistoehtoisesti sekoittimen 16 jälkeen esimerkiksi epäsuoralla lämmönvaihtimella. Tarvittaessa suoritettua laimennuksen, lämmityksen, edullisesti höyrylämmityksen, ja klooridioksidin sekoituksen jälkeen massa johdetaan käsittelyastiaan 18, josta massa edelleen johdetaan pesulaitteeseen 20, edullisesti laitteiston syöttöpumpun (ei esitetty) paineella.

20 Kuten jo edellä todettiin, on varmistuttava siitä, että pesurille ei massan mukana kulkeudu korroosiota aiheuttavaa dioksidia. Tämä varmistetaan esimerkiksi siten, että reaktorin poistopäätyyn järjestetään purkainlaite, jonka avulla massan joukkoon sekoitetaan kemikaalia, jolla dioksidi massasta eliminoidaan. Purkainlaitteen tulee olla riittävän korkeaintensiteettinen, jotta kemikaali
25 saadaan sekoitettua massan joukkoon ehdottoman tasaisesti. Edullisesti kyseessä on fluidisoivan elimen sisältävä laite, jolloin kemikaalin sekoittaminen tapahtuu fluidisoidussa tilassa. Toki on olemassa myös staattisia korkeaintensiteettisiä sekoittimia, joilla fluidisointi saadaan aikaan kapeassa raossa. Muina sekoittavina laitteina voidaan käyttää myös reaktorin purkausyhteeseen tai sen
30 läheisyyteen järjestettyä venttiiliä, joka silloin, kun sitä kuristetaan riittävästi tarpeeksi suuren paine-eron ($>1,0 - 1,5$ bar) vallitessa, fluidisoi massan tilaan, joka vastaa täysin tekniikan tasosta tunnetulla pyörivän sekoitineliimen

omaavalla fluidisoivalla sekoittimella aikaansaattua sekoitusta. Sekoitinelimenä voidaan käyttää myös fluidisoivaa purkainlaitetta, johon on järjestetty painetta korottavat elimet, esimerkiksi siivet. Joissakin tapauksissa on myös mahdollista käyttää fluidisoivaa pumppua, ns. MC-pumppua, sekä kemikaalin sekoit-

5 tamiseen että massan pumppaukseen pesurille.

Toisin sanoen keksinnön mukainen laitteisto koostuu pumpusta, jolla massa pumpataan reaktoriin, jona voi olla suhteellisen lyhyt putki lyhyen reaktioajan vuoksi, ennen pumppua sijoittuvasta sekoittimesta, mikäli dioksidia ei sekoiteta pumpussa, olennaisesti reaktoriastian poistopäätyyn tai sen yhteyteen järjeste-

10 tystä dioksidin eliminoivan kemikaalin sekoittavasta laitteesta ja pesurista. Olennaista kuvatulle laitteistolle on, että massa kulkee dioksidin sekoituksesta alkaen aina pesurille saakka suljetussa tilassa, jolloin estetään klooripitoisten yhdisteiden pääsy ulkoilmaan.

15

Edellä kuviossa 1 esitettyä laitteistoa simuloitiin laboratoriossa keksintöämme tutkittaessa siten, että laimennukseen 12 tuotiin jatkuvasti massaerä, joka vastasi ominaisuuksiltaan ruskean massan pesusta tavanomaisesti saatavaa massaa. Ruskealla massalla ymmärretään, kuten jo edellä mainittiin, tässä pestyä ja

20 lajiteltua tai pestyä, lajiteltua ja happivalkaistua tai pestyä, lajiteltua ja otsonikäsiteltyä kemiallista massaa. Koska ruskean massan pesu suoritetaan tyypillisesti puristinta hyväksikäyttäen, tuotiin massa laimennukseen puristimen poistosakeudessa, joka tyypillisesti on noin 30%. Ensimmäisellä kerralla puhtaalla vedellä noin kymmenen prosentin tasolle suoritettun laimennuksen

25 jälkeen klooridioksidia lisättiin massan joukkoon voimakkaan sekoituksen valitessa olennaisesti koko sen ajan, jona dioksidia lisättiin. Lopuksi massa valkaistiin laboratoriolaitteistolla palauttaen aina pesutapahtumasta, joka vastaa kuvion 1 pesuria 20, massaa sakeutettaessa erotettu suodos takaisin laimennusnesteeksi uudelle valkaistavalle massaerälle, joka toimenpide siten vastaa

30 laimennusta 12 pesurin 10 jälkeen. Koska haluttiin tarkastella nimenomaan pesusuodosta jatkuvan takaisinkiertätyksen aikana, otettiin pesusuodoksesta aina sen jokaisesta kierrätyskerrasta näyte, josta määritettiin orgaanisen kiintoainek-

sen määrä sitä kuvaavalla analyysillä ns. COD:lla (mg/l). Näitä valkaisuja tehtiin lukuisa joukko kierrättämällä edellä kuvatulla tavalla pesurin omaa suodosta. Lopputuloksena havaittiin valkaisun oman suodoksen takaisinkierätyksen alentavan valkaisutulosta usealla vaaleusyksiköllä, jolloin reaktiotuotteiden olemassaolo D₀-vaiheessa johtaa valkaisutuloksen heikkenemiseen koko sekvenssin lopussa (Fig. 2). Kokeessamme käytettiin sekvenssiä D₀-EP-D1.

Kuviossa 2 esitetään loppuvaaleuden heikkeneminen reaktiotuotteiden lisääntymisen seurauksena valkaisu-sekvenssissä D₀-EP-D1. Kuvion vaaka-akseli esittää, kuinka monta kertaa suodos D₀-vaiheen päättävästä pesuvaiheesta on kierrätetty takaisin D₀-vaihetta edeltävään laimennukseen. Kuviosta huomataan, että suodoksen takaisinkierätyskertojen lukumäärä, eli tässä tapauksessa D₀-käsittelyn reaktiotuotteiden esiintymiskertojen lukumäärä valkaisuvaiheissa alentaa massan vaaleutta ja sitä kautta luo tarpeen lisätä haluttuun vaaleustaan tähtäävään valkaisuun tarvittavien kemikaalien määrää. Koska valkaisujen viive on sama, on valkaisun reaktiotuotteiden konsentraatiolla tässä tapauksessa merkittävä rooli vaaleutta alentavasti. Kuviosta 2 huomataan vielä, että reaktiotuotteiden lisääntyminen ei niinkään vaikuta D₀-vaiheen jälkeiseen vaaleuteen, vaan vasta EP- ja D1- vaiheiden jälkeiseen vaaleuteen, joka pahimmillaan laskee yli 10 ISO yksikköä.

Kuviossa 3 on esitetty COD:n lisääntyminen suodoksen kierrätyskertojen funktiona kolmevaiheisessa D₀-EP-D1 valkaisussa, kun kaikki vaiheet on simuloitu kuvion 1 mukaisesti. Toisin sanoen missään vaiheessa massaa ei ole pesty välillä, vaan massasta on puristettu suodos pois ja massa on seuraavaa vaihetta varten laimennettu kyseisestä seuraavasta vaiheesta aiempaa massaerää puristettaessa saadulla puristussuodoksella. Huomattavaa on että ensimmäisessä D₀-vaiheessa COD-pitoisuus nousee kuitususpension nestefaasissa merkittävästi, mutta ei lisäännä paljoakaan käsittelykertojen määrän kasvaessa, joten dioksidi hapettaa ja siten kuluttaa D₀-vaiheessa COD-analyysillä mitattavissa olevaa orgaanista ainesta. Tämä tarkoittaa sitä, että D₀-vaiheessa vallitsevissa olosuhteissa klooridioksidi hapettaa epäselektiivisesti sekä massassa

että suodoksessa olevaa orgaanista ainetta. Muissa valkaisu vaiheissa ilmiö ei ole yhtä merkittävä ja COD- pitoisuuden kasvu jatkuu nestefaasissa pidempään. Toisaalta epäpuhtauksien määrän kasvu nestefaasissa alentaa myös saavutettua loppuvaaleutta.

5

Kuviossa 4 esitetään, kuinka happivaiheesta eli ruskean massan käsittelystä peräisin olevaa suodosta on käsitelty klooridioksidiliuoksella valkaisuolosuhteissa. Tuloksista havaitaan, että, kun valkaisukemikaalin väkevyys alussa on ollut hyvin korkea, on valkaisukemikaali reagoinut suodoksen COD:n kanssa niin, että suodoksen COD-pitoisuus ei ole päässyt kohoamaan lähestulkoon ollenkaan kierrätyskerroista riippumatta. Tätä kuvaa kuvion 4 kolmesta käyrästä alin. Toisaalta kokeissamme havaittiin, että valkaisukemikaalin väkevyyden ollessa suodoksessa 2 g/l aktiiviklooriksi laskettuna ei klooripitoinen kemikaali ole juuri ollenkaan aktiivinen happivaiheen suodoksen kanssa, vaan nestefaasin COD-pitoisuus voi nousta suhteellisen vapaasti (ylin käyrä). Kuvion 4 kolmas käyrä edustaa kemikaalin väkevyyttä 2.5 g/l aktiiviklooriksi laskettuna, jolloin COD-pitoisuuden voidaan huomata nousevan jo jonkin verran eli käytännössä kloorikemikaalin aktiivisuus happivaiheen suodoksen suhteen on jo laskenut suhteellisen merkittävästi. Tämä puoltaa klooridioksidivaiheen järjestämistä siten, että valkaisukemikaalin väkevyyden ei anneta nousta merkittävästi yli 2,5 g/l suodoksessa yhden käsittelyvaiheen tai -portaan aikana.

Siten keksintömme kohdistuu myös erilaisiin tapoihin ajaa valkaisu prosesseja erään edullisen suoritustavan osalta niin, että dioksidin väkevyys käsiteltävässä kuitususpensiossa pysyy alle 2.5 g/l, edullisesti alle 2.0 g/l laskettuna aktiivikloorina. Suorittamissamme kokeissa olemme lisäksi todenneet, että käsittelyajan reaktioastiassa tulisi olla alle 10 minuuttia, edullisesti alle 7.5 minuuttia, edullisemmin alle 5 minuuttia. Massan lämpötilan tulisi kokeidemme perusteella olla yli 40°C, jolloin luonnollisesti lämpötila ja käsittelyaika ovat kääntäen verrannollisia toisiinsa, eli lämpötilan ollessa korkea voi käsittelyaika olla lyhyempi ja päinvastoin. pH:n puolestaan tulisi olla välillä 1.5 – 5.5 , edullisesti välillä 2.... 4.

Toinen koe, jolla klooridioksidiväkevyyden raja-arvoa haettiin, on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Alkuperäinen liuos: O₂-vaiheen liuos, COD 14800 mg/l
Liuoksen klooridioksidikäsittelyn tulokset

annosteltu akt Cl, g	liuos ml	Lopussa akt Cl, g/l	COD lopussa
0,3	500	0,24	14800
3	500	1,85	10700
6	500	2,02	7300
9	500	1,93	5600

5

Taulukossa esitetty koe suoritettiin niin, että happivaiheen suodoksen, jonka COD pitoisuus oli 14800 mg/l, joukkoon annosteltiin klooridioksidia 0.3 – 9 g/l aktiivikloorina mitattuna. Lopuksi määritettiin sekä COD että jäännösdiksidin määrä. Koetuloksista nähdään, että dioksidiannoksilla 3 g/l ja yli liuoksen COD

10

on pienentynyt ja jäännösdiksidin määrä on kuitenkin jäänyt tasolle 2 g/l.

Toisin sanoen myös tämä koe tukee jo aiemmin esitettyä teoriaa, että dioksidiväkevyyden aktiivikloorina laskettuna tulisi olla alle 2,5 g/l, edullisesti alle 2,0 g/l, jotta dioksidi ei kuluisi epätoivottaviin reaktioihin COD:n kanssa.

15 Esimerkki 1

Seuraavassa taulukossa on esitetty lyhyellä valkaisuvaiheella D₀-EP tehtyjä klooridioksidivalkaisukokeita, jonka tulokset on määritetty aina samanlaisen alkaliuuttovaiheen jälkeen. Kokeissa 1 – 7 on käytetty korkeaintensiteetisellä sekoituksella varustettua laborioreaktoria, jossa on automaattiset annostelulaitteet. Vertailun vuoksi on esitetty vastaavan muovipussissa matalaintensiteetisellä sekoituksella tehdyn valkaisukokeen tulokset (koe 8). Kokeiden jälkeen massasta määritettiin aina jäännöskemikaalipitoisuus, jolla haluttiin varmistaa se, että dioksidi oli kulunut loppuun valkaisureaktioissa kaikissa kokeissa.

25 Taulukko 2

DO-stage

Consistency 10%, amount of softwood pulp 135 g , Kappa 16.7, Viscosity 1108, Brightness 35,5

	Code	Injection	Dilution	Temp °C	D dose kg/adt	Time min	Kappa (after E-stage)	Visco	Brightness
5	1	100%	water	60	38.41	5	3.2	1027	57.4
	2	100%	water	70	38.41	5	3.3	1036	57.2
	3	100%	water	85	38.41	5	3.4	1030	57.7
10	4	50+50	water	70	38.41	3+3	3.3	1019	57.2
	5	50+50	water	85	38.41	3+3	3.4	992	58.1
	6	50+50	D ₀ clean	70	38.41	2+2	3.3	1007	55.3
15	7	50+50	D ₀ clean	85	38.41	3+3	3.5	964	56.4
	8	100%	water	60	38.41	45	4.0	1042	57.9

Kokeissa 1 – 3 käytettiin laimennusnesteinä puhdasta vettä, klooridioksidi 38.41 kg/adt aktiiviklooriksi laskettuna annosteltiin yhdellä kertaa intensiivisen sekoituksen vallitessa käsittelyajan ollessa 4 - 6 minuuttia ja ainoastaan lämpötilaa muutettiin, jotta saataisiin selville lämpötilan kohotuksen vaikutus lopputulokseen. Kuten tulokset kertovat, lämpötilan vaikutus massan vaaleuteen tai kappalukuun ei ole mitenkään merkittävä. Itse asiassa sekä kappaluvun että vaaleuden määrittystulosten erot eri kokeiden välillä jäävät mittatarkkuuden rajoihin.

Kokeet 4 ja 5 suoritettiin muuten samoin kuin edellä paitsi, että dioksidi annosteltiin kahdessa vaiheessa siten, että kummankin vaiheen käsittelyaika oli 3 minuuttia. Lämpötilaa muutettaessa kappaluvussa ei havaittu oleellista muutosta ja vaaleusmuutoskin jäi alle yhden ISO yksikön.

Kokeissa 6 ja 7 laimennukseen käytettiin dioksidikäsittelyn suodosta, kemikaali annosteltiin kahdessa vaiheessa ja käsittelyaika kummassakin vaiheessa oli kokeessa 6 kaksi minuuttia ja kokeessa 7 kolme minuuttia. Lämpötilaa kohotet-

tiin kokeiden välillä 70 asteesta 85 asteeseen. Edelleenkin sekä kappaluku että vaaleus pysyivä käytännöllisesti katsoen samoina. Huomionarvoista on, että sen enempää 50 % pidempi käsittelyaika kuin 15 astetta korkeampi lämpötilaan eivät tuoneet selvästi erottuvaa parannusta kokeen 7 tuloksiin.

5

Koe 8, joka suoritettiin muovipussissa, vastaa lähinnä koetta 1, johon nähden ainoana erona klooridioksidin sekoitustavan lisäksi on se, että kokeessa käytetty käsittelyaika, 45 minuuttia, on kineettisen teorian lämpötilassa 60 astetta suoritettavalle dioksidikäsitteilylle antama aika. Lopputulokset näyttävät, että kappaluku jää vähän heikommaksi kuin keksintömme mukaista menetelmää soveltavissa kokeissa 1 – 7. Vaaleudessa päästään keskimäärin samaan kuin keksintöämme simuloivissa kokeissa.

10

Yhteenvedona tuloksista havaitaan, että kemikaali (klooridioksidi) saadaan voimakasta sekoitusta hyväksikäyttäen kulumaan loppuun kineettistä mallia huomattavasti lyhyemmässä ajassa ja alle 85 - 90 °C lämpötilassa suoritettussa koesarjassa laatutappiot viskositeetillä (scan standardimenetelmä) mitattuna eivät ole merkittäviä ja johtuvat pääosin laboratoriolaitteissa esiintyvistä pitkityneestä sekoituksesta.

20

Esimerkki 2

Esimerkin 1 kokeissa 1 – 7 käytettyyn laboratorioreaktoriin syötettiin 130 g sakeudeltaan 10 % olevaa massaa, jonka kappaluku oli 29,7. Tämän massan joukkoon annosteltiin klooridioksidia 60 kg/adt aktiiviklooriksi laskettuna, sekoitettiin hyvin ja reaktion annettiin jatkua kolmen minuutin ajan 60 °C lämpötilassa. Tämän jälkeen massasta määritettiin klooridioksidijäämä, joksi saatiin 0.2 kg/adt. Toisin sanoen yli 50 % aiemman esimerkin kokeissa käytettyä dioksidimäärää suurempi dioksidiannos kului käytännöllisesti katsoen kokonaan kolmessa minuutissa.

25

30

Esimerkin 2 kokeen perusteella on odotettavissa, että teollisessa mittakaavassa pystytään hyvin käsittelemään ruskeaa massaa jopa luokkaa 70 – 80 kg/adt

(aktiiviklooriksi laskettuna) olevilla määrillä klooridioksidia alle 90 °C lämpötilassa, ja saattamaan delignifointi olennaisesti päätökseen alle kymmenessä minuutissa, edullisesti muutamassa minuutissa. Toisin sanoen edellä viitattuun kineettiseen malliin verrattuna selviydytään noin kymmenesosassa mallin antamasta ajasta. Käytännössä tämä on suoraan siirrettävissä reaktioastian kokoon, joksi nykyisen suurikokoisen tornin sijasta riittää mahdollisesti pelkkä putkireaktori.

Keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaisen käsittelyastian, joka joissakin tapauksissa voi olla pelkkä putki, lopussa tai jälkeen on kemikaalijännöstä mittaava anturi. Kun kemikaalien annostus on tehty massan ligniinipitoisuuden ja vaaleusindikaattorin avulla, kemikaalien jäännöksen avulla säädetään prosessin lämpötila sellaiseksi, että koko kemikaaliannos saadaan kulutettua massasuspensiossa käsittelyastian koon ja linjan tuotannon määräämässä käsittelyajassa.

Edellä kuvatussa säätötavassa lämpötila on aktiivinen parametri kemikaalien kulutuksen varmistamiseksi ja käsittelyajan optimoimiseksi. Tämän keksinnön mukaisessa prosessissa voidaan tehdä näin, koska viive kemikaalien sekoituksen ja prosessin päättymisen välillä on lyhyt. Koska kemikaalien sekoitus on tutkimustemme mukaan prosessin kannalta oleellinen osa nopean reaktion varmistamista, on prosessi varustettu yhdellä tai useammalla tehokkaalla kemikaalisekoittimella. Siten kemikaalit on mahdollista sekoittaa esimerkiksi kahden peräkkäin putkilinjaan asennetun sekoittimen avulla.

Keksintömme erään jatkosuoritusmuodon oleellisena osana on prosessin ohjaaminen lämpötilalla siten, että koko prosessin annetaan olla kosketuksissa kemikaalien kanssa vain niin lyhyen ajan, kuin on välttämätöntä valkaisukemikaalien kulumisen kannalta. Tunnetussa tekniikassa, toisin sanoen lähes kaikissa maailman D_0 -vaiheissa, prosessiolosuhteet on määritelty niin varman päälle (lähinnä jo useammassa yhteydessä aiemmin viitatus kineettisen mallin mukaisesti), että kemikaali kuluu loppuun paljon ennen tornin huippua, ja loppu-

- vaiheessa on jäljellä valkaisu-kemikaalilla käsitelty massa reaktiotuotteiden kanssa. Tämä antaa mahdollisuuden massan laatutappioille, etenkin massan vaaleuden alenemiselle sivureaktioiden jatkuessa pitkään ennen massan valkaisu-vaiheen päättymistä eli massan joutumista pesurille/puristimelle. Keksintömme mukainen menetelmä antaa mahdollisuuden aktiivisesti säätää valkaisu-reaktio jatkumaan koko reaktorin viiveen ajaksi, mutta estää sen jatkumisen tasolle, jossa valkaisu-kemikaali on jo loppunut ja jolloin laatutappioita alkaa syntyä ilman valkaisu-kemikaalin antamaa positiivista valkaisuvaikutusta.
- 10 Kuviossa 5 esitetään keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukainen laitteisto klooridioksidivalkaisu-vaiheen D_0 suorittamiseksi. Siihen kuuluu korkeaintensiteettinen, edullisesti ns. fluidisoiva, sekoitin 30, jolla massan joukkoon sekoitetaan klooridioksidia ja tarvittaessa joko happoa tai alkalia pH:n säätämiseksi sopivaksi. Sekoittimen 30 läheisyyteen dioksidivaiheen D_0
- 15 yhteyteen, edullisesti ennen sekoitinta 30, on järjestetty lämmitin, joka voi olla esimerkiksi suora tai epäsuora höyrylämmitin 32 tai neste-neste lämmitin. Kemikaalin sekoituksen ja lämmityksen jälkeen massa ohjataan reaktioastiaan, eli käsittelytorniin 34. Tornin 34 jälkeen massasta määritetään jäämämittauksella 36 klooridioksidijäännös, jonka perusteella on mahdollista, ja itse asiassa
- 20 tarkoitus, keksinnön tässä suoritusmuodossa tarvittaessa säätää massan lämpötilaa, edullisesti ennen massan syöttöä ensimmäiseen sekoittimeen 30. Mikäli massassa on dioksidia jäljellä reaktioastian 34 jälkeen kohotetaan lämpötilaa lämmittimellä 32 ja tarkistetaan käsittelyvaiheen viiveen jälkeen, onko dioksidia enää jäljellä. Mikäli dioksidi puolestaan on kulunut loppuun voidaan yrittää
- 25 alentaa lämpötilaa käsittelyajan tarpeen kasvattamiseksi. Tällä toimenpiteellä on mahdollista varmistaa, että koko käsittelyaika käytetään hyödyllisen valkaisu-reaktion suorittamiseen. Samalla minimoidaan se aika, jonka massa on kosketuksissa reaktiotuotteiden kanssa. Jäämämittauksesta 36 massa virtaa tässä suoritusmuodossa toiselle sekoittimelle 38, jossa syötetään uusi annos
- 30 klooridioksidia ja tarvittaessa pH:n säätöön tarvittavaa kemikaalia. Sekoittimen 38 yhteyteen on järjestetty toinen lämmitin 40, jolla on mahdollista kohottaa toisen käsittelyportaan lämpötilaa, jos niin katsotaan tarpeelliseksi. Tämän

jälkeen massa johdetaan toiseen käsittelyastiaan eli –torniin 42, josta massa johdetaan edelleen pesurille 44.

- 5 Dioksidijäämä mitataan erään edullisen tavan mukaan siten, että ikäänkuin tavoitearvona pidetään jotakin pientä dioksidimäärää, johon prosessia säätämällä yritetään päästä. Korroosiovaaran vuoksi on jäännöksen seuranta ehdottoman välttämätöntä laitteistojen eliniän varmistamiseksi. Tällöin säätöä ohjaavana arvona on suhteellinen jäännös eli tavoitearvon ja mittausarvon erotus.
- 10 Lämmitys voidaan tehdä myös paitsi edellä kuvatuilla höyrylämmitystavoilla kemikaalisekoituksen läheisyydessä lämmittämällä massaa matalapainehöyryllä ennen massan pumppausta valkaisuvaiheeseen, lämmittämällä laimentavaa suodosta tai lämmittämällä edellisen pesurin syrjäyttävää pesunestettä. Kaikilla tavoin saadaan samankaltainen tulos, jos lämpötilan mittaus on järjestetty ja
- 15 liitetty säätöpiiriin. Siten lämmitysmenetelmä ei ole oleellinen, vaan lämpötilan säädön tulee vain olla aktiivinen ja lämpötila tulee voida säätää halutulle välille. Toisin sanoen jäämämittaukselta lähtötietonsa saava säätö voi kohdistua paitsi lämmönlähteenä käytettävän höyryn määrään, myös laimennukseen käytettävän suodoksen tai pesurin pesunesteen lämmityksen tasoon.
- 20 Edellä kuvattuun laitteistoon ja erityisesti sen yhteydessä käytettävään säätöjärjestelmään liittyy edullisesti jonkinasteinen prosessori, joskin myös manuaalista säätöä voidaan käyttää, joka ohjaa klooridioksidijäännöksen perusteella esimerkiksi lämmittimeen 32 menevän höyryn määrää. Säätötapoja
- 25 voidaan ajatella ainakin kaksi. Ensimmäisessä tavassa jäämämittauksen ilmaisema klooridioksidi käsitellyssä massassa ainoastaan ohjaa enemmän tehoa massan lämmitykseen, esimerkiksi enemmän höyryä lämmittimeen. Järjestelmään on edullista lisätä viivekytkentä siten, että dioksidilöydös jäämämittauksessa aiheuttaa välittömästi tietyn lämmitystehon noston, jota pidetään vakiona ainakin valkaisuprosessin keston ajan niin, että lämmityksen aiheuttama
- 30 muutos ehtii jäämämittaukselle saakka. Tämän jälkeen jäämämittauksen tulos arvioidaan uudelleen ja suoritetaan tarvittaessa muutoksia lämmityksen tehoon.

- Toinen tapa on oikeastaan jatkoa edelliselle siinä mielessä, että lisättäessä säätöjärjestelmään jonkin verran logiikkaa, on järjestelmä mahdollista "opettaa" säätämään itseänsä optimaalisesti. Toisin sanoen järjestelmän hakiessa edellä
- 5 kuvatulla tavalla optimaalisia lämmityksen tehonlisäysarvoja suhteessa klooridioksidijäämään on mahdollista tallettaa prosessorin muistiin "oikeaan osuneet" klooridioksidijäämä – tehonlisäysparit, jolloin jatkuvassa ajossa säätöjärjestelmä pystyy hoitamaan lämmityksen ohjauksen nopeasti ilman "hakemista". Luonnollisesti järjestelmän "opetusvaiheessa" lämmitystehon
- 10 lisäykset tulee tehdä suhteellisen pienin portain. Tällöin ei ole vaaraa siitä, että lämpötilaa olisi nostettu liiallisesti, mikä johtaisi siihen, että valkaisureaktio loppuisi liian aikaisin ja massa saisi liikaa aikaa reagoida valkaisureaktioiden reaktiotuotteiden kanssa.
- 15 Vielä on mahdollista, jos niin halutaan tai katsotaan jatkokokeiden perusteella tarpeelliseksi ottaa huomioon säätölogiikassa myös massan lämpötila. Toisin sanoen lämpötehon lisäys ei olisi aivan suoraan riippuvainen ainoastaan klooridioksidijäämästä, vaan myös jonkin verran esimerkiksi lämpötilan säädön jälkeisestä tai jäämämittauksen aikaisesta massan lämpötilasta.
- 20 Kun edellä kuvattua prosessilaitteistoa halutaan käyttää mahdollisimman optimaalisella tavalla, se toimii siten, että ensimmäiseen käsittelyportaaseen eli sekoittimelle 30 annostellaan klooridioksidia niin, että sen väkevyydeksi kuituspensiossa tulee alle 2.5 g/l, edullisesti alle 2.0 g/l aktiivikloorina laskettuna.
- 25 Useimmiten tämä annostelu voidaan suorittaa aivan laskennallisesti suhteessa massavirtaan, koska klooridioksidin kulkeutuminen vastavirtaan prosessia seuraavien pesuvaiheiden suodoksista on estetty. Valkaisu vaiheen torni tarkoittaa prosessimielessä sekoituksen jälkeistä viivettä, joka voi olla myös esimerkiksi putki tai putken laajennus. Valkaisu vaihe ja sen jälkeinen viive on
- 30 prosessissa mitoitettu tietylle tuotannolle, jolloin prosessin säädettävyyden kannalta on massan poistoyhteeseen edullisesti järjestetty jäännösmittaus, jonka perusteella voidaan ohjata, paitsi massan lämmitystä ennen reaktioastiaan

syöttöä, myös syötettävän klooridioksidin määrää niin, että jäännös pysyy, erään ajotavan mukaan, käytännöllisesti katsoen nollassa. Erään toisen ajotavan mukaan tornin poiston jäännösmittauksella ohjataan toiseen sekoittimeen syötettävän massan lämpötilaa niin, että, mikäli ensimmäisessä tornissa massan joukkoon on jäänyt jonkin verran reagoimatonta dioksidia, ei jäännös toisen tornin jälkeen jää haitallisen korkeaksi.

Kuviossa 6 esitetään vielä keksinnön erään toisen edullisen suoritusmuodon mukainen valkaisulaitteisto. Kuvion 6 suoritusmuoto poikkeaa kuviossa 5 esitetyistä suoritusmuodosta itse asiassa ainoastaan siinä suhteessa, että kuviossa 6 prosessilaitteistoon kuuluu kolme peräkkäistä käsittelytornia. Laitteistoratkaisu johtuu pääasiassa siitä, että D_0 vaiheessa voi olla tarpeen alentaa kappalukua eli massan ligniinipitoisuutta enemmän kuin kahdessa tornissa pystytään saavuttamaan keksinnön mukaisilla matalilla dioksidiväkevyyksillä. Tällöin on järkevää jakaa klooridioksidiansios kolmeen olennaisesti saman suuruiseen osaan niin, että dioksidiväkevyys kaikissa torneissa pysyy alle edellä annetun raja-arvon ja toisaalta kemikaali saadaan kulumaan tasaisesti.

Luonnollisesti on selvää, että yksinkertaisimmillaan monia keksinnön etuja saavutetaan jo laitteistolla, joka käsittää kuvion 5 esittämästä laitteistosta ainoastaan ensimmäisen reaktioastioan 36 massan laimennus- ja lämmityslaitteineen 32, kemikaalin syöttölaitteineen 30, dioksidin jäännösmittauksineen 36 sekä pesulaitteineen 44. Tälläkin laitteistolla pystytään optimoimaan massan käsittelyaika klooridioksidilla sellaiseksi, että massa ei joudu olemaan tarpeettoman pitkään tekemisissä reaktiotuotteiden kanssa.

Siten on selvää, että keksinnön mukainen valkaisuprosessi muuntuu kulloisestakin tilanteesta tarvittavaan kappaluvun laskuun pelkästään käsittelytornien määrää muuttamalla. On muuten huomattava, että, vaikka kyseessä nyt näytetäisikin olevan laiteteknisesti kallis ratkaisu, asia on täysi päinvastainen. Jos lähdetään siitä, että tekniikan tason mukaiset dioksidikäsittelyt vaativat 0.5 – 1 tunnin käsittelyaikoja, oli ne suoritettava suurikokoisissa muuratuissa valkaisu-

- torneissa. Tiilimuurattu torni, tavanomaisen metallisen tornin sijasta, vaaditaan klooridioksidin voimakkaan syövyttävyyden takia. Nyt kuitenkin, kun kyseessä voi olla vain noin luokkaa 1 – 10 minuuttia oleva käsittelyaika tullaan toimeen olennaisesti pienemmällä käsittelyastialla, joka voisi olla vaikkapa lasikuituinen tai standardiputkesta valmistettu, aikaisempiin torniratkaisuihin verrattuna, pi-
5 enehkö säiliö, jonka valmistuskustannukset samoin kuin myös rakennus, asennus, eristys ja instrumentointikustannukset ovat ainoastaan murto-osa tekniikan tason mukaisten muurattujen tornien vastaavista kustannuksista.
- 10 Kun massan reaktiot voidaan suorittaa käytännöllisesti katsoen yhdessä suljetussa tilassa aina pesulaitteelle asti, on prosessissa silloin eliminoitu kaasumaiset emissiot, ja siten tunnetun tekniikan mukaisissa vaiheissa käytössä olevia hönkien keräilyjärjestelmiä ei tarvita. Tämä säästää investointikustannuksia, mutta on myös ilmansuojelullisesti edullinen ratkaisu.
- 15 Kuten edellä esitetystä huomataan, on kehitetty uudenlainen tekniikan tason mukaisten menetelmien ja laitteistojen haittapuolia ja ongelmia poistava ja ratkaiseva klooridioksidivalkaisumenetelmä ja -laitteisto, jolle ominaiset piirteet käyvät ilmi oheisista patenttivaatimuksista. Siten on selvää, että edellä on vain
20 esitetty muutamia keksinnön edullisia suoritusmuotoja, joilla ei millään muotoa haluta rajoittaa keksinnön suojapiiriä vaatimuksissa esitetystä.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä massan käsittelemiseksi klooridioksidilla, jossa menetelmässä klooridioksidi sekoitetaan massan joukkoon ja näin saatu seos syötetään käsittelyastiaan, jossa dioksidikäsitteily suoritetaan lämpötilassa 40 – 90 °C ja pH:ssa 1.5 – 6.5, tunnettu siitä, että massa puretaan käsittelyastiasta suoraan suljetussa tilassa dioksidivaiheen pesurille varmistaen, että pesurille menevän massan joukossa ei ole haitallisessa määrin dioksidijäämää.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että poistettaessa massaa käsittelyastiasta massan joukkoon syötetään kemikaalia, jolla jäännösdiksenidi de-aktivoidaan.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittun kemikaalin sekoitus suoritetaan korkeaintensiteettisellä fluidisoivalla sekoittimella.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu korkeaintensiteettinen sekoitin on staattinen sekoitin tai venttiili, jonka yli on varmistettu riittävä paine-ero.
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu korkeaintensiteettinen sekoitin on fluidisoiva purkainlaite tai purkaimena käytetty fluidisoiva keskipakopumppu.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käsittelyastian lopussa tai käsittelyastian jälkeen massasta määritetään klooridioksidijäämä.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dioksidijäännöstä käytetään säätämään jotakin valkaisureaktion nopeuteen vaikut-

tavaa parametria, kuten esimerkiksi lämpötilaa, painetta tai sekoittimen pyörintänopeutta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dioksidijäännöstä käytetään säätämään lämpötilaa, millä ohjataan klooridioksidin valkaisureaktio kestämään olennaisesti sekoittimelta käsittelyastian poistoon kestävä viiveen ajan.
9. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käsittely suoritetaan useassa käsittelyportaassa.
10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käsittelyaika kussakin käsittelyastiassa eli kussakin käsittelyportaassa on alle 10 minuuttia.
11. Patenttivaatimuksen 9 tai 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dioksidivaihe on kaksiportainen, jolloin klooridioksidia annostellaan kumpaankin käsittelyportaaseen noin 5 –25 kg/adt aktiiviklooriksi laskettuna.
12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että käsiteltävä massa on keiton jälkeen lajiteltua ja pestyä tai lajiteltua, pestyä ja happivalkaistua tai lajiteltua, pestyä ja otsonikäsiteltyä massaa.
13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kyseinen dioksidikäsitely on ligniiniä poistava valkaisuvaihe D₀.
14. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että dioksidin sekoituksessa massan joukkoon käytettävällä voimakkaalla sekoituksella kompensoidaan lämpötilaa, jolloin dioksidikäsitely suoritetaan tavanomaista matalammassa lämpötilassa.

15. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että klooridioksidin väkevyys kuitususpension nestefaasissa on olennaisesti kautta koko käsittelyn alle 2.5 g/l laskettuna aktiivikloorina.
- 5 16. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kyseinen haitallisen jäännösdioksidin määrä on riippuvainen käytettävän pesurin materiaalista, jolle on mahdollista määrittää sekä kokeellisesti että tutkimusten pohjalta riittävän eliniän varmistava jäännösdioksiditaso.

Tiivistelmä

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä massan käsittelymiseksi. Erityisen hyvin keksinnön mukainen menetelmä soveltuu kemiallisen massan käsittelymiseen klooridioksidia hyväksi käyttäen käsittelyvaiheessa, jossa on pystytty optimoimaan klooridioksidin käyttö.

(Fig. 5)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/FI 00/00724

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC7: D21C 9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC7: D21C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

SE,DK,FI,NO classes as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TAPPI Press, Reeve. D.: "Chlorine Dioxide in Bleaching Stages", pp. 379-394 --	1-16
A	US 3745065 A (J.E. NILO RAMA), 10 July 1973 (10.07.73), column 3, line 29 - line 40; column 4, line 14 - line 38 --	1-16
A	WO 9800602 A1 (SUNDS DEFIBRATOR INDUSTRIES AB), 8 January 1998 (08.01.98), page 2, line 26 - page 3, line 15 -- -----	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 December 2000

Date of mailing of the international search report

02-01-2001

Name and mailing address of the ISA/
Swedish Patent Office
Box 5055, S-102 42 STOCKHOLM
Facsimile No. +46 8 666 02 86

Authorized officer

Marianne Bratsberg/ELY
Telephone No. +46 8 782 25 00


INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FI 00/00724

Patent document cited in search report			Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US	3745065	A	10/07/73	NONE	
<hr/>					
WO	9800602	A1	08/01/98	AU 3468797 A	21/01/98
				EP 0909354 A	21/04/99
				SE 506938 C	02/03/98
				SE 9602602 A	29/12/97
<hr/>					

PATENTTIHAKEMUS NRO 991815	LUOKITUS D21C 9/14
--	----------------------------------

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US), tutkitut luokat D21C 9/14
Tiedonhaut ja muu aineisto EPOQUE, STN/paperchem

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
X	WO-A 9821400 (Sunds Defibrator)	1
X	FI-C 73020 (MoDo)	1
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Päiväys 31.3.00	Tutkija  Jarmo Hakkarainen	

**THE NATIONAL BOARD OF
PATENTS AND REGISTRATION**

Patents and innovation line

SEARCH REPORT

APPLICATION NUMBER	CLASSIFICATION

SEARCHED MATERIAL
Publications of Patent Offices (FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, US) classes searched
Other material

CITED PUBLICATIONS		
Category*	Publication identification data	Relevant to claims
<p>* X Publication relevant to patentability if considered alone Y Publication relevant to patentability if considered as combined with one or several other publications of the same category A Publication representing general state of the art, however not a novelty bar</p>		
Date	Examiner	

Method for bleaching pulp with chlorine dioxide

The present invention relates to a method and an apparatus for treatment of pulp. The method and the apparatus according to the invention are particularly well applicable to
5 treatment of chemical pulp by using chlorine dioxide in a treatment phase in which the use of chlorine dioxide has been optimized.

It is a known fact from the prior art that about two decades ago cellulose fiber suspension was still bleached mainly with elemental chlorine Cl. This was done by mixing into the
10 pulp elemental chlorine which had been absorbed into cold water, max. temperature 20 °C. Then the bleaching process was allowed to continue at a low LC consistency (typical consistency about 3 - 4 %) at a temperature of 20 - 40 °C for about 60 min. In the 80's the use of chlorine started to be reduced mainly due to environmental reasons because the AOX content of effluents had become an important criterion in the protection of
15 environment and the AOX emissions could be reduced most efficiently by replacing elemental chlorine with chlorine dioxide in the bleaching.

It was found out already in the 1940's than chlorine dioxide, ClO₂, which in every-day language is called dioxide, is a usable chemical in the bleaching of pulp and in fact the
20 only chemical used at that time with which sulfate pulp could be bleached to the full brightness of over 86 - 90 % (ISO). Thus it was natural to use these chemicals originating from chlorine, i.e. both elemental chlorine and chlorine dioxide, side by side in successive treatment stages and later on in the same treatment stage to improve the quality of pulp. From this time comes also the practice of performing the bleaching
25 process containing chlorine at a relatively low temperature. Prior experience using chlorine in pulp mills taught that a suitable bleaching temperature is approximately the room temperature because chlorine gas dissolved in water evaporates at higher temperatures and the process cannot be controlled. One reason for the difficulty in the control of the process was the lack of efficient mixing methods. Until the 1970's, mixing
30 of large chlorine volumes into the pulp was successful only in a water solution at a low consistency because the operation of chemical mixers was fluctuating and the mixing results were crucially different from each other in different processes.

The problem caused by the mixing of chemicals was practically solved when the high-intensity fluidizing mixers became available on the market and they were introduced both into MC and LC bleaching stages. At the same time it became possible to use chlorine in gas form instead of elemental chlorine in water solution, the gas being dissolved directly into the liquid in the pulp suspension and reacting there with the pulp without a separate dissolving process. At its best the whole chemical dose could be consumed efficiently during the process because of the efficient mixing.

10 Mixing is an important stage in the bleaching of pulp, which ensures that there is an even chemical consistency around each fiber. Mixing of chlorine dioxide into the chlorination stage was considered advantageous in view of the pulp quality and at the same the temperature of the chlorination stage could be raised as, due to the efficient mixing, all the chemical was consumed very fast and evenly, and the addition of dioxide was considered to protect the pulp from quality losses at the high temperature.

As the leading trend ever since the 70's has been to close the processes and to reduce the volume of effluents, the use of a higher temperature in the C, C/D and D₀ stage has provided benefits for the heat economy of the mill. As mills were provided with modern biological effluent purification plants, it became necessary to start performing the bleaching stages at the MC consistency, as the operation of the purification plants required an essential reduction in the volume of water and an increase in the concentrations. Finally, for environmental reasons the use of chlorine was given up and the first typically delignifying electrophilic bleaching stage was transformed into a mere dioxide stage, i.e. the so-called D₀ stage.

In other words, the temperature of the chlorine dioxide bleaching stage used as the first stage in a bleaching sequence has been raised very slowly, in pace with the withdrawal of prejudice so that today the normal treatment temperature at the MC consistency stages varies within a wide range of the order of 45 - 70°C. Not until recently, around the middle of the 90's, the delignifying dioxide bleaching D₀ has been suggested to be performed at a higher temperature, i.e. at a temperature close to 100 degrees or even

higher, in which case a completely pressurized process is used in order to prevent the water in the fiber suspension from boiling. However, in all cases the risk of deterioration of the pulp quality has been experienced. In the process technology in general, raising the temperature results in acceleration of chemical reactions and thus faster consumption of chemicals, and as a detrimental property when dioxide is used, an increase in the volume of chlorine-containing exhaust gases. Further, at the high temperature of over 90°C, the danger of corrosion in the presence of chlorine-containing liquid increases. Also, the temperature of over 90°C is difficult in view of the heat economy of the mill.

Chlorine dioxide treatments are, because of their chemical character, divided in the bleaching sequences into two different stages each having their own purposes and process conditions. The so-called D₀ stage is a delignifying treatment stage, the main purpose of which is to decrease the Kappa number of the pulp and the main reaction of which has been described in the wood chemical publications as an electrophilic stage. As publications discussing the subject are mainly more than ten years old the literature does not deal with a mere D₀ stage but a combined CD stage is discussed, i.e. chlorination utilizing dioxide combined with elemental chlorine. The D₁ and D₂ etc. stages in the subsequent bleaching sequences are brightening stages which aim at increasing the brightness of the pulp and the chemical reaction of which is mainly nucleophilic. This has a different chemical character and totally different control parameters have influence on it than on a D₀ stage. Literature (e.g. Pulp and Paper Manufacture, Volume 5, Alkaline Pulping, Tappi 1989) very clearly recommends, in particular for bleaching dioxide stages, a temperature of 50 - 90°C and a treatment time of more than two hours. The nucleophilic (brightening) and the electrophilic (delignifying) dioxide stage are separated in the literature based on the pH so that the former has a pH range of 1.8 - 4 and the latter a pH range of 3 - 6.5. Patent literature, however, mentions pH ranges of up to 8. The pH ranges mentioned overlap to some extent as the pH changes when the treatment stage proceeds and as the pH is adjusted according to the number, i.e. two or three, of the dioxide stages in the bleaching.

30

Controversial views on the optimal conditions of a D₀ stage have been presented in many contexts and it has not been possible to give flawless grounds for the optimal conditions.

In practice, bleaching has mostly been carried out at a pH of 1.8 - 3.5, preferably 2.2 - 3, at a temperature of 45 - 60°C and with a retention of about ½ - 1 hours but it has not been possible to prove that a rise in the temperature even nearly always results directly in quality losses. Controversial views on the optimal conditions may be partly due to the development of mixing techniques. The D₀ stage may have worked differently even in the same mill due to different mixing efficiencies. In our studies we have proved that the chemicals are consumed very quickly and the change of temperature within a small range does not as a whole have as a remarkable effect on the quality of pulp as has been thought.

10

The dosing of chlorine dioxide into the treatment stage has been controlled by state of the art methods so that a sensors have been provided in the feed duct from the mixer to the reactor, which both measure the residual chemical and indicate the pulp brightness and the feed of the chemical has been controlled based on the information given by the sensors. The amount of the chemical needed in the treatment stage has been adjusted with the apparatus but from time to time interpretation of the information given by the sensors has been found problematic due to the varying process conditions. For technical reasons the measurement has been performed after a retention time of less than half a minute after the mixing of the chemicals itself at which time in the prior art processes typically 30 - 60 minutes of the retention of the whole bleaching treatment is still left. Thus it is clear that the residual chemical measured after a very short retention after the mixer is indicative and does not give a comprehensive picture of the proceeding of the bleaching reaction or its speed.

20

The studies we have performed have shown that if the mixing of the pulp is efficient enough the chemical can be totally consumed in the chlorine dioxide stage in a short reaction time and at a remarkably lower temperature than is suggested by the kinetic model (Chlorine Dioxide Delignification Kinetics and Eop Extraction of Softwood Kraft Pulp, The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 75, February 1997) which has recently been accepted in general discussion. In the tests we have performed, the chlorine dioxide mixed into the pulp was completely consumed in a few minutes already at a temperature of 60°C when the mixing was adequately efficient. The same kind of

30

result were received from the treatment of pulp in tests in both one stage and in several stages. An efficient laboratory reactor was used in all the test. Although the temperature could not be proved to have a direct correlation with the decrease of the Kappa number, the chemical residue and the brightness of the pulp in this connection, its significance as a factor accelerating the reaction is known from prior art installations and the basic chemical literature and it has been proved also in other laboratory tests. Based on the tests, it is clear that the temperature need not be over 85 - 90°C in order to have a quick reaction. Thus, the kinetic model mentioned indicates a slower chemical consumption than it really is if the chemical is dosed using efficient mixing. The study leading to the kinetic model in question has been made in laboratory conditions and probably the test have not been made with modern laboratory reactors used now allowing fluidizing mixing. Thus in the kinetic model of the test, the reaction kinetics is limited by the mixing because the significance of the mixing has not been taken into account. Thus it can be concluded that raising the temperature, increasing the mixing efficiency and increasing the retention will compensate each other.

EP-B1-0 496 782 discusses D₁ and D₂ stages which are brightening, nucleophilic treatment stages. According to the publication these stages are performed in two steps from which the first at a pH of the order of 6.0 - 10.0 and with a mixing time of 5 - 40 minutes and the second step at a pH of 1.9 - 4.2 and with a treatment time of two hours or longer. The temperature in both the steps is about 55 - 85°C. The purpose of the two-step treatment described in the publication is to achieve a higher brightness with a certain chlorine dioxide dose than before or to achieve the same brightness with a smaller dioxide dose. In the treatment stage according to the publication chlorine dioxide need not necessarily be added to the second step at all but according to the publication also a low pH achieved by acidifying is adequate for the result desired.

SE-C2-504 210 deals with a multistage bleaching process in which chlorine dioxide is used in at least one stage. According to the publication, the chlorine dioxide stage is performed at a temperature of 90 - 130 degrees, at a pressure of 0.1 - 10 bar, at a consistency of 8 - 40 %, and with a retention time of 1 - 90 minutes. According to the publication, the pressurized dioxide stage mentioned is suitable for both the beginning

and the end of the sequence. The method described in this patent publications is based on a study made by Sunds Defibrator Industries AB, which is also discussed in the article "Advancing the Chlorine Dioxide Process", Nordén & Mellander, The 12th Sunds Defibrator International Technical Seminar, May 29. – 31. 1996, Sundsvall. The starting
5 point of both the article mentioned and the patent publication is that the advantageous treatment time is 15 minutes or longer. Thus the reaction kinetics of the method described in the patent publication and the article mentioned corresponds to the kinetic model presented in the study mentioned above when the kinetic model is calculated for the temperature 90 - 130°C discussed.

10

WO-A-98/00602 deals with a multistage bleaching sequence which uses as a starting point the dioxide stage described in patent SE-C2-504 210. This stage has been continued without an intermediate wash in a way by another treatment step in which the treatment pressure and the temperature of the pulp in a down-flow tower have been reduced
15 whereby the chlorine dioxide residues in the pulp are separated to the gas phase of the down-flow tower and can be removed from there.

The prior art publications mentioned above disclose thus both the hot and the pressurized dioxide stage, as well as a two-step chlorine dioxide stage, in which only a short retention
20 and mixing time do not suffice, even if it is intended particularly for a bleaching stage. The publications also partly aim at reducing the volume of chlorine dioxide to be used and at intensifying the bleaching process. However, these goals are striven for only by raising the temperature and by arranging the bleaching stage two-stepped. All the processes cited above have the typical feature that either the dioxide stage is very long, of
25 the order of more than 30 minutes, or the stage is very hot and pressurized in which case the high temperature and the pressurization is considered to allow the use of a little shorter reaction time. However, none of the publications suggests performing the first chlorine dioxide treatment following the brown stock washing or oxygen bleaching with a treatment time if a few minutes at a known low temperature when the pH is between 2
30 and 4 at the beginning of the treatment and between 2 and 3 at the end of it.

The studies we have performed have shown, however, that prior art methods have several weak points which may be improved and thus the operation economy of the chlorine dioxide stage may be brought to a quite new level. These prior art methods do not for example pay attention to the significance of mixing as an accelerator of the reaction, or at least it has not been systematically reported, and on the other hand the temperature has not been used as an active parameter in controlling the consumption of chemical. Further, in the prior art solutions the dioxide treatment has been carried out based on laboratory tests performed with low-intensity mixing; thus the influence of the mixing has not been understood. On the other hand, even when fluidizing mixers have been used, the meaning of the mixing efficiency they provide has not been understood and made fully use of.

The main objective of the present invention is to minimize the consumption of chlorine dioxide without compromising the efficiency and the result of the treatment.

Another objective is to reduce the size of the equipment needed in the D₀ stage and thus to reduce the investments of the mill. Prior art D₀ stages have been performed with a relatively long treatment time which requires a fairly large treatment tower which in turn requires space and in particular increases investment costs as, because of the corroding effect of chlorine dioxide, the tower must be constructed of titanium or a corrosion resistant special steel, provided with brick lining.

A third objective is to improve the process technical controllability of the stage, whereby the pulp is subjected to contact with the chemical only in conditions in which the bleaching chemical is used in the reaction, and to raise the temperature only as much as is required to adjust the bleaching reaction to last only as long as the pulp needs to flow from the mixer to the discharge of the reaction vessel. Thus the reaction can be adjusted actively with the temperature.

A fourth objective is to optimize the ratio of the mixing needed and the reaction volume so that, by ensuring efficient mixing, the bleaching reaction is completed at the temperature of 50 - 85°C and at the same time to prevent high temperatures which are unfavorable in view of the heat economy. The objective is to reduce the corrosion risk of

the stage by using a low temperature. The temperature is of essential importance also because with the temperature rise the treatment of exhaust gases becomes problematic. Temperatures below 90 degrees allow using indirect heating methods.

5 A fifth objective is to minimize, in the recycling of filtrates, the contact of the pulp with the reaction products in order to avoid harmful by-reactions. Tests we have performed show that chlorine dioxide is consumed in by-reactions for example with the organic substance in the fiber suspension coming to the dioxide stage D₀ either from the brown stock washing or the oxygen stage. In other words, chlorine dioxide does not only react
10 with the lignin of the fibers but also with the organic matter in the liquid phase of the suspension.

A further objective is to reduce the amount of toxic chlorinated phenol compounds which are, as is known, produced during the dioxide treatment. It has been found out that these
15 phenol compounds are produced when the dioxide reacts with the organic matter produced during the treatment or present in the fiber pulp. In other words, when reacting with the organic matter dissolved in the liquid phase of the fiber suspension, chlorine dioxide forms these chlorinated phenol compounds. Our invention relates to a treatment method in which the reactions of the chlorine dioxide with the organic by-products of the
20 liquid phase, i.e. with the organic matter measurable with the COD, are minimized.

In order to reduce the environmental load of a pulp mill, it is specifically desirable to reduce the volume of effluent from the bleaching process. Many industrial prior art installations have ended up in using the apparatus arrangement illustrated in Figure 1.
25 However, already when deciding on the apparatus arrangement it has been known that recycling the reaction products from the washer subsequent to the treatment tower with the filtrate back to the pulp suspension will reduce the brightness of the pulp at the end of the bleaching stage and increase the consumption of chemicals during the bleaching. This has been established also in our test, in which pulp was treated with recycled filtrate and
30 clean water. When bleaching with recycled filtrate, the brightness of the pulp in the D₀ stage was reduced by 2 - 5 % (ISO) brightness units compares with pulp diluted with clean water.

Similar results were received also by the authors of the kinetic model cited above in their experiment, in which the brightness of the pulp began to drop in the first chlorination/chlorine dioxide stage after a certain time. According to the study, the highest brightness level was reached exactly at that moment when the chemical had been completely consumed in the conditions of the test. As only reactions products of the stage remained in the pulp suspension, the detrimental impact of the reaction product of the D_0 stage on the development of the brightness was easy to see. The same applies both to the reactions products originating from the recycling and to the reaction products, which remain in the pulp when reactions cease as all the chemical has been consumed.

These two studies, i.e. our own and the external study, indicate that both the time the pulp stays in contact with the reaction products and the amount of the reaction products are detrimental to the development of the brightness. In order to solve this problem, the retention of the dioxide stage, i.e. the time from the chemical feed to the subsequent wash of the pulp, should be adjusted to be only as long as is necessary for the reactions of the lignin, i.e. until all the bleaching chemical has been consumed, and the bleaching should be stopped when the chemicals have been consumed. In this way the time the pulp is in contact with the effluent of the bleaching is minimized and thus the bleaching losses are reduced to the minimum. In practice, the detrimental by-reactions take place a little after the main reaction as the by-reactions require the presence of reaction products in the liquid phase. When the main reactions with the bleaching chemical can be actively controlled by adjusting the temperature, also the amount of the detrimental by-reactions, i.e. the time available for these reactions can be reduced to a minimum. This is essential always in a D_0 stage but it is of particular importance when the original pulp has been diluted with filtrate obtained from the same D_0 stage. In order to minimize the drawbacks of this recycling, the retention of the D_0 stage must be adjusted short.

The studies we have performed have shown that a D_0 -E bleaching of pulp, in which the E is an alkaline stage, and the use of a short dioxide stage and intensive mixing in the presence of filtrate produces a brightness level can be reached which is very close to the level reached with bleaching processes using clean water. As the brightness has

developed well in the presence of the reaction products of the D₀ stage, shortening the treatment time of pulp also reduced brightness losses in a stage where reactions products of the bleaching stage are present. This is natural as tests have proved that a prolonged reaction time drops the brightness when all the chemicals have been consumed.

5

Tests we have performed have also shown that the organic matter originating from the oxygen stage require a certain bleaching chemical content to cause the bleaching chemicals to be consumed in the oxidation of the organic matter. In our tests this consumption of chemicals practically stopped altogether when the chemical content in the liquid was 2 g/l active chlorine. Thus, the dioxide content should be kept relative low, if the consumption of the bleaching chemical in reactions with the organic matter of the filtrate is to be reduced. If necessary, chlorine dioxide may be dosed into the pulp at several stages. Then the chlorine dioxide content in the liquid phase remains relatively low and the dioxide reacts with the lignin compound in the pulp, only. Among other things these goals have been reached in a bleaching stage, in which the treatments have been chained so that the chlorine dioxide is dosed into the pulp in several steps if necessary and the similar treatment of pulp is repeated successively several times. Although retention time must be allowed between the treatments, the retention required to consume the chemical to an adequate degree may be only a few seconds depending on the conditions.

20

It was already stated above that the dioxide stage retention from the chemical feed to the subsequent wash should be only long enough to allow the dioxide to do what it used for, i.e. to react with the lignin in the pulp. This is because it has been found out that the quality of pulp deteriorates if the pulp is too long in contact with the reaction products. However, the state-of-the-art dioxide stages have been constructed so that the pulp is discharged from a dioxide tower to an atmospheric space which may be a drop leg, a tank or a corresponding member in which the pulp is diluted if required and from which the pulp is pumped further to a washer. This retention allows the pulp to continue reacting with the reaction products and consequently the quality of the pulp degrades.

30

A characteristic feature of a preferred embodiment of the invention is that it, among other things, solves the problem described above by arranging the dioxide stage washer as close to the dioxide reactor as possible. Experiments have shown already that pulp can be fed with the dioxide stage pump through the reactor straight up to the washer as the
5 consumption of chemicals is very fast and the reactions can be controlled well.

This procedure, however, involves a new problem. When a washer is brought close to the dioxide reactor it must be ensured that no harmful amounts of dioxide end up in the washer because of the corrosion hazard caused by dioxide. Depending on the material of
10 the washer, some dioxide may be allowed in the pulp flowing to the washer; in other words, the amount of the dioxide allowed depends on the materials used. It is possible to determine both experimentally and based of studies for each material the allowable residual dioxide level, which secures adequate life.

15 Thus, because of this problem, it is necessary to make sure that either there is no dioxide left in the discharge of the reactor, that the dioxide can be eliminated from the pulp leaving the reactor, or that the dioxide amount is acceptable in view of the material of the subsequent apparatus.

20 There are several solutions to this problem. In principle these are divided into two groups: ways to make sure that there is no dioxide in the pulp discharged from the reactor, and ways to eliminate dioxide from the pulp discharged from the reactor. Solutions in the first group mentioned are for example selecting the reaction temperature, reaction time and reactor size so that the dioxide has time to react well before the pulp is discharged
25 from the reactor. Naturally, this is facilitated by mixing the dioxide with pulp as efficiently as possible, i.e. by using a fluidizing, in other words high-intensity mixer.

The second group involves destroying the dioxide discharged from the reactor with the pulp before the pulp is fed to a washer. The destruction of dioxide is usually performed by
30 mixing chemical, in most cases sulphur dioxide water or sodium bisulphate into the pulp which reacts with the chlorine dioxide producing inert compounds which are easy to remove from the pulp during the wash. An essential feature in carrying out the process of

our invention is that the chemical is mixed with the pulp very efficiently. The purpose is to distribute the chemical into the pulp so that it can react with the residual dioxide as fast as possible, i.e. before the pulp comes to the washer. Thus, the invention covers both measured aiming at fast consumption of chemicals and destroying the residual chemicals
5 prior to the washer, which provides for the use of short retention times reliably and without risk.

Other characteristic features of the method and apparatus of the present invention are disclosed the in appended patent claims.

10

The methods and the apparatus of the invention according to the invention are described more in detail below with reference to the accompanying drawings of which

Fig. 1 illustrates schematically the apparatus arrangement of a process simulated in our
15 tests;

Fig. 2 illustrates the change in the brightness of the fiber suspension in different bleaching stages determined based on our studies, as a function of the number of filtrate recycles;

Fig. 3 illustrates the COD content of the fiber suspension liquid phase in different bleaching stages determined based on our studies, as a function of the number of filtrate
20 recycles;

Fig. 4 illustrates the COD content of the fiber suspension liquid phase in different dioxide concentrations determined based on our studies, as a function of the number of filtrate recycles;

Fig. 5 illustrates apparatus for carrying out the chlorine dioxide treatment according a preferred embodiment of the invention; and
25

Fig. 6 illustrates an apparatus arrangement for carrying out the chlorine dioxide treatment according another preferred embodiment of the invention.

Fig. 1 illustrates schematically the apparatus arrangement of a process simulated in the
30 tests, comprising a washing apparatus 10, a press, a washer or a corresponding member, and illustrating the practical situation in which an essential portion of the water and the reaction products originating from digestion or oxygen bleaching is removed from the

pulp coming from a preceding treatment stage, i.e. either from screening and washing following the digestion or additionally also from oxygen bleaching or ozone treatment, which all are in the following called brown stock. After the washing apparatus 10, particularly if the washer is a press, the pulp is diluted at point 12 to the MC consistency before it is guided to a mixer 16. Further it is advantageous to heat the pulp to a desired temperature before the mixer. The pulp can be heated either by using the wash water of the washing apparatus 10 or after the washing apparatus by appropriate means. The heating can be carried out for example directly with the dilution liquid, in a separate feed tank or with a separate steam heater 14, preferably by means of direct steam heating or by heating the wash liquid of a preceding washer. Also chlorine dioxide can be mixed into the heated and diluted pulp in the mixer 16. The mixer 16 may also be used for mixing into the pulp alkali or acid in order to adjust the pH of the pulp to be appropriate for the treatment. In addition to heating the pulp before the mixer 16, the pulp may be heated in some cases alternatively after the mixer 16 if desired for example with an indirect heat exchanger. After the dilution, heating, preferably steam heating, if they have been desired, and the mixing of chlorine dioxide the pulp is guided to a treatment vessel 18, from which the pulp is further taken to a wash apparatus 20, preferably at the pressure of the apparatus feed pump (not illustrated).

As was already stated above, it must be ensured that no dioxide causing corrosion is brought to the washer with the pulp. This is ensured for example by providing the discharge end of the reactor with a discharger by means of which chemical is mixed into the pulp to eliminate dioxide from the pulp. The discharger must have an adequately high intensity so as to reach absolutely even distribution of the chemical into the pulp. Preferably the apparatus comprises a apparatus containing a fluidizing means, whereby the mixing of chemical takes place in a fluidized state. However, there are also static high-intensity mixers available with which fluidization can be reached in a narrow slot. Other mixing devices may be for example a valve provided in the discharge of the reactor or in the vicinity of it, which, when throttled under an adequate pressure difference (>1.0 - 1.5 bar), fluidizes the pulp to a state which fully corresponds to the mixing obtained with a prior art fluidizing mixer provided with a rotating mixing member. Also a fluidizing discharger may be used as the mixing member, which has been provided with means, for

example vanes, for increasing the pressure. In some cases, it is also possible to use a fluidizing pump, for example a so-called MC pump, both for mixing the chemicals and for pumping pulp to a washer.

5 In other words, the apparatus of the invention comprises a pump, from which pulp is pumped to a reactor, which due to the short reaction time may be a relatively short duct, a mixer placed preceding the pump if dioxide is not mixed in the pump, a mixing apparatus disposed substantially at the discharge end of the reactor vessel or in the vicinity of it and mixing the chemical which eliminates the dioxide, and a washer. The essential feature of
10 the apparatus described is that pulp travels from the dioxide mixing to the washer in a closed space and thus chlorine-containing compounds are prevented from escaping to the atmosphere.

When studying the invention the apparatus illustrated in Figure 1 was simulated in a
15 laboratory by introducing to dilution 12 continuously a pulp batch the properties of which correspond to the ones of pulp obtained conventionally from brown stock washing. Here brown stock means, as was stated above, chemical pulp which has been washed and screened, or washed, screened and bleached with oxygen, or washed, screened and treated with ozone. As brown stock washing is typically performed with a press, the pulp was
20 brought to the dilution at the discharge consistency of the press, which is typically about 30 %. After the first dilution with clean water to the consistency of about ten percent, chlorine dioxide was added to the pulp under vigorous mixing substantially during the whole time the dioxide was added. Finally, the pulp was bleached in laboratory equipment and the filtrate separated while thickening the pulp was returned from the
25 wash, which corresponds to the washer 20 in Fig. 1, to be used as dilution liquid in the new pulp batch to be bleached, which procedure corresponds to the dilution 12 after the washing apparatus 10. As particularly the wash filtrate during the continuous recycling was to be studied, a sample was taken from the wash filtrate from each cycle, and the amount of organic solids in it was determined by an analysis depicting it, i.e. by the so-called COD (mg/l). Quite a number of these bleaching processes were performed by
30 recycling the filtrate of the washer in the way described above. It was found out that the recycling of the filtrate from the bleaching decreased the bleaching result by several

brightness units whereby the presence of reaction products in the D_0 stage results in decreasing of the bleaching result at the end of the sequence (Fig. 2). The sequence D_0 -EP- D_1 was used in the experiment.

5 Figure 2 illustrates the decrease in the final brightness as a result of the increase in the amount of reaction products in the bleaching sequence D_0 -EP- D_1 . The horizontal axis in the figure illustrates how many times the filtrate from the washing stage ending the D_0 stage was recycled back to the dilution preceding the D_0 stage. The figure illustrates how the recycling times of the filtrate, i.e. in this case how many times there are reaction
10 products from the D_0 treatment present in the bleaching stage, decrease the brightness of the pulp and thus creates needs to increase the amount of the chemical required in order to reach the desired brightness. Since the retention is the same in each bleaching, the concentration of the reaction products from the bleaching has a significant role in the decrease of the brightness in this case. Figure 2 further indicates that the increase in the
15 volume of reaction products does not affect strongly the brightness after the D_0 stage but only the brightness after the EP and D_1 stages which at its worst decrease by more than 10 ISO units.

Figure 3 illustrates the increase of COD as a function of the number of recycling times in
20 a three-stage D_0 -EP- D_1 bleaching when all the stages have been simulated as illustrated in Fig. 1. In other words there has been no intermediate wash of the pulp but filtrate has been pressed out from the pulp and the pulp has been diluted for the following stage with filtrate obtained from the following stage mentioned by pressing it out from the previous pulp batch. It should be noted that the COD content increases in the D_0 stage in the liquid
25 phase remarkably but does not increase much with the number of the treatment times; thus, dioxide oxidizes and consumes in the D_0 stage the organic matter which is measurable with the COD analysis. This means that in the conditions prevailing in the D_0 stage, chlorine dioxide oxidizes non-selectively the organic matter both in the pulp and in the filtrate. In other bleaching stages the phenomenon is not as remarkable and the
30 increase of the COD content continues in the liquid phase for a longer time. On the other hand, the increase of impurities in the liquid phase reduces the final brightness reached.

Figure 4 illustrates how filtrate from an oxygen stage, i.e. brown stock treatment, has been treated with chlorine dioxide solution under bleaching conditions. The results indicate that when the concentration of the bleaching chemicals at the beginning has been very high, the bleaching chemical has reacted with the COD of the filtrate so that the COD of the filtrate has not increased almost at all irrespective of the number of the recycling times. This is illustrated by the lowest of the three curves in Fig. 4. On the other hand, the tests showed that when the concentration of the bleaching chemical in the filtrate was 2 g/l calculated as active chlorine the chlorine-containing chemical is almost not at all active with the filtrate of the oxygen stage but the COD content of the liquid phase can rise relatively freely (the topmost curve). The third curve in Fig. 4 illustrates the chemical concentration of 2.5 g/l calculated as active chlorine and it can be seen that the COD content already rises to some extent, i.e. in practice the activity of the chlorine chemical relative to the filtrate of the oxygen stage has reduced remarkably. This speaks for arranging the chlorine dioxide stage so that the concentration of the bleaching chemical is not allowed to rise much over 2.5 g/l in the filtrate during one treatment stage or step.

Thus, the present invention also relates to different ways of running bleaching processes according to a preferred embodiment of the invention so that the dioxide concentration in the fiber suspension to be treated remains less than 2.5 g/l, preferably less than 2.0 g/l calculated as active chlorine. The test we have performed have indicated that the treatment time in the reaction vessel should be shorter than 10 minutes, preferably shorter than 7.5 minutes, more preferably shorter than 5 minutes. According to our tests the temperature of the pulp should be over 40°C whereby naturally the temperature and the treatment time are inversely proportional to each other, i.e. when the temperature is high the treatment time can be shorter and vice versa. The pH in turn should be 1.5 - 5.5, preferably 2 - 4.

Another test aiming at determining the limit for the chlorine dioxide concentration is presented in table 1.

Table 1Original solution: O₂ stage solution, COD 14800 mg/l

Results from chlorine dioxide treatment of solution

dosed active Cl, g	solution ml	at end active Cl, g/l	COD at end
0.3	500	0.24	14800
3	500	1.85	10700
6	500	2.02	7300
9	500	1.93	5600

The test presented in the table was performed by dosing 0.3 - 9 g/l chlorine dioxide
 5 calculated as active chlorine into filtrate from an oxygen stage the COD content of which
 was 14800 mg/l. Finally, both the COD and the amount of residual dioxide were
 determined. The results indicate that with a dioxide dose of 3 g/l and more, the COD of
 the solution has reduced and still the amount of residual dioxide has remained at 2 g/l. In
 other words, also this test supports the theory presented earlier that the dioxide
 10 concentration calculated as active chlorine should be less than 2.5 g/l, preferably less than
 2.0 g/l, in order to prevent the dioxide from being consumed in undesirable reactions with
 the COD.

Example 1

15

The following table presents the chlorine dioxide bleaching tests performed with a short
 bleaching stage D₀-EP the results from which have been determined always after a similar
 alkaline extraction stage. A laboratory reactor provided with high intensity mixing and
 automatic dosing equipment has been used in tests 1 -7. Only for the comparison, the
 20 results from a corresponding bleaching test performed in a plastic bag with low intensity
 mixing are presented (test 8). After the tests the residual chemical content was always
 determined from the pulp in order to make sure that all the dioxide had been consumed in

the bleaching reactions in all the tests.

Table 2

D₀ stage

5

Consistency 10 %, amount of softwood pulp 135 g, Kappa 16.7, Viscosity 1108, Brightness 35.5

Code	Injection Dilution		Temp °C	D dose kg/adt	Time min	Kappa (after E stage)	Visco	Brightness
1	100%	water	60	38.41	5	3.2	1027	57.4
2	100%	water	70	38.41	5	3.3	1036	57.2
3	100%	water	85	38.41	5	3.4	1030	57.7
4	50+50	water	70	38.4	3+3	3.3	1019	57.2
5	50+50	water	85	38.41	3+3	3.4	992	8.1
6	50+50	D ₀ clean	70	38.41	2+2	3.3	1007	55.3
7	50+50	D ₀ clean	85	38.41	3+3	3.5	964	56.4
8	100	water	60	38.41	45	4.0	1042	57.9

30

35

In tests 1 - 3, clean water was used as dilution liquid, 38.41 kg/adt of chlorine dioxide calculated as active chlorine was dosed all at the same time under intensive agitation, the treatment time was 4 - 6 minutes and only the temperature was changed in order to find out the influence of the temperature increase on the end result. As can be seen from the results, the influence of the temperature on the brightness or the Kappa number of pulp is not significant. In fact, the differences both in the Kappa numbers and the brightnesses determined between the tests remain within the limits of measurement accuracy.

Tests 4 and 5 were performed otherwise the same way as described above except that the dioxide was dosed at two stages so that the treatment time in both stages was three minutes. When the temperature was changed, no essential changes were detected in the Kappa number and also the changes in the brightness remained under one ISO unit.

In tests 6 and 7, filtrate from a dioxide treatment was used in the dilution, the chemical was dosed in two stages and the treatment time in both the stages was in test 6 two minutes and in test 7 three minutes. Between the test, the temperature was raised from 70 degrees to 85 degrees. Still the Kappa number and the brightness remained practically unchanged. It is worth noticing that neither a treatment time, which was 50 % longer, nor a temperature, which was 15 degrees higher, did bring a clear improvement in the results in test 7.

Test 8, which was performed in a plastic bag, corresponds primarily to test 1, compared with which the only difference in addition to the chlorine dioxide mixing method is that the treatment time, 45 minutes, used in the test is the time given by the kinetic theory for a dioxide treatment performed at the temperature of 60 degrees. The results indicate that the Kappa number remains a little weaker than in the tests 1 - 7 performed applying the method of our invention. On the average the same brightness was reached as in the tests simulating our tests.

It may be concluded from the tests that it is possible to make all the chemical (chlorine dioxide) to be consumed by using intensive mixing at a remarkably shorter time than is suggested by the kinetic model, and in a test series performed at a temperature below 85 – 90 °C, quality losses measured with viscosity (scan standard method) are not significant and are mainly due to prolonged mixing occurring in the laboratory equipment.

Example 2

130 g pulp having a consistency of 10 % and a Kappa number of 29.7 was supplied to the laboratory reactor used in the test 1 – 7 of example 1. 60 kg/adt chlorine dioxide calculated as active chlorine was mixed into the pulp, the pulp was mixed well and the reaction was allowed to continue for three minutes at a temperature of 60°C. After this the residual chlorine was determined from the pulp; it was 0.2 kg/adt. In other words, more than 50 % larger dose of dioxide than used in tests of the previous example was practically all consumed in three minutes.

15

Based on the test in example 2, it can be expected that it is possible in industrial scale to treat brown stock with chlorine amounts of the order of 70 –80 kg/adt (calculated as active chlorine) at a temperature below 90°C and to bring the delignification process substantially to its end in less than ten minutes, preferably in a few minutes. In other words, compared with the kinetic model referred to above, only about one tenth of the time given in the model is needed for the reaction. In practice this can be transferred directly to the size of the reaction vessel, which may possibly be only a tube reactor instead of a large tower used today.

25 According to a preferred embodiment of the invention, a probe measuring the chemical residue has been provided following the treatment vessel, which in some cases may be only a tube. When the chemical dose has been selected based on the lignin and the brightness indicator of the pulp, the temperature of the process is adjusted based on the residual chemical so that the whole chemical dose is consumed within the treatment time determined by the size of the treatment vessel and the production of the line.

30

In the adjustment method described above, the temperature is an active parameter in ensuring the consumption of chemical and in optimizing the treatment time. This can be done in the process according to the present invention because the retention between the mixing of the chemicals and the end of the process is short. As the mixing of chemicals is according to our study an essential part of the process in order to ensure a quick reaction, the process is provided with one or several efficient chemical mixer/s. Thus the chemical may be mixed for example with two mixers disposed one after the other in a tube line.

According to a further embodiment of the present invention, an essential part of the process is to guide the process with the temperature so that the process is in contact with the chemicals only as long as is necessary for the consumption of the bleaching chemical. In the prior art, i.e. in almost all the D_0 stages used in the world, the process conditions have been determined so carefully (mainly according to the kinetic model already referred to earlier in several connections) that all the chemical is consumed much before the top of the tower and what is left at end stage is the reaction products and the pulp treated with the bleaching chemical. This gives a change to pulp quality losses, particularly to decrease of pulp brightness as by-reactions continue for a long time before the pulp bleaching stage ends, i.e. before the pulp arrives to a washer/press. The method according to our invention allows active adjustment of the bleaching reaction to continue during the whole retention of the reactor but prevents it from continuing to a level where the bleaching chemical has already been consumed and the quality losses begin to occur without the positive bleaching effect provided by the bleaching chemical.

Figure 5 illustrates an apparatus according to a preferred embodiment of the invention for performing a chlorine dioxide bleaching stage D_0 . It comprises a high-intensity, preferably a so-called fluidizing mixer 30, by means of which chlorine dioxide and if necessary either oxygen or alkali is mixed into the pulp in order to adjust the pH. Close to the mixer 30 in connection with the D_0 stage, preferably prior to the mixer 30, a heater has been provided, which may be for example a direct or an indirect steam heater 32 or a liquid – liquid heater. After the chemical mixing and the heating, the pulp is guided to a reaction vessel, i.e. a treatment tower 34. After the tower 34, residual chlorine dioxide is determined from the pulp by a residue measurement, based on which it is possible, and in

fact the intention, in this embodiment of the invention to adjust the temperature of the pulp, if necessary, preferably before the pulp is fed to the first mixer 30. If dioxide remains in the pulp after the reaction vessel 34, the temperature is raised by the heater 32 and, after the retention of the treatment stage, it is checked if there still is dioxide left in the pulp. On the other hand, if all the dioxide has been consumed the temperature may be decreased in order to increase the treatment time. By this measure it can be ensured that the whole treatment time is used in a beneficial bleaching reaction. At the same time, the time is minimized during which the pulp is in contact with the reaction products. From the residue measurement 36 the pulp flows in this embodiment to another mixer 38, in which a new dose of chlorine dioxide is mixed and, if necessary, chemical needed for the adjustment of the pH. Another heater 40 has been provided in connection with the mixer 38, by means of which the temperature of the second step may be raised, if necessary. After this the pulp is guided to another treatment vessel or tower 42 and from there further to a washer 44.

15

According to a preferred method, the dioxide residue is measured by selecting a small dioxide amount in a way as the target value towards which the process is adjusted. Because of the corrosion risk the monitoring of the residual volume is of vital importance in order to ensure adequate life of the equipment. Then the value guiding the adjustment is the relative residue, i.e. the difference between the target value and the measured value.

20

In addition to the steam heating methods described above of heating the pulp close to the chemical mixing with low-pressure steam before the pulp is pumped to the bleaching stage, the heating may be performed also by heating the diluting filtrate or by heating the displacing wash liquid of the previous washer. All these methods give a similar result if the temperature measurement has been arranged and connected to the control circuit. Thus the heating method is not essential, but the adjustment of the temperature must be active and the temperature must be adjustable within a certain range. Thus the adjustment based on the information from the residue measurement may be adjustment of the volume of the steam used as the heat source, adjustment of the heating of the filtrate used for dilution or adjustment of the heating of the wash liquid of the washer.

30

Some kind of a processor is preferably connected with the apparatus described above and in particular with the adjustment system used in connection with it, although also manual adjustment can be used, to guide for example the volume of steam flowing into the heater 32 based on the residual chlorine dioxide. At least two adjustment methods are thinkable.

5 According to the first method, the amount of chlorine dioxide in the treated pulp indicated by the residue measurement only guides more efficiency to the heating of the pulp, for example more steam to the heater. It is advantageous to add a retention connection with the system so that a dioxide finding in the residue measurement immediately causes a certain raise in the heating efficiency which is kept constant at least for the time the

10 bleaching process takes so that the change caused by the heating has time to arrive to the residue measurement. After this the result of the residue measurement is reassessed and the necessary changes are made in the heating efficiency.

The second method is actually a continuation of the previous one in that sense that by

15 adding some logic to the adjustment system, it is possible to "teach" the system to adjust itself optimally. In other words, when the system looks for the optimal increases in the heating efficiency in relation to the chlorine dioxide residue the way described above, the "correct" pairs of chlorine dioxide residues and efficiency increases may be saved in the memory of the processor, whereby the adjustment system can in continuous operation

20 adjust the heating quickly without "searching". Naturally, in the "teaching phase" the increases in the heating efficiency should be made in relatively small steps. Then there is no risk of having raised the temperature too quickly, which would result in the bleaching reaction coming to its end too early and the pulp having too much time to start reacting with the reaction products of the bleaching reaction.

25 Further it is possible, if so desired or based on further tests considered necessary, to take into consideration in the adjustment logic also the pulp temperature. In other words, the increase in the heating efficiency would not be directly dependent on the chlorine residue, only, but to some extent also for example on the temperature of the pulp after the

30 temperature adjustment or the temperature at the residue measurement.

When the process apparatus described above is desired to be used as optimally as possible it works so that so much chlorine dioxide is dosed to the first treatment step, i.e. to the mixer 30, that its consistency in the fiber suspension becomes less than 2.5 g/l, preferably 2.9 g/l calculated as active chlorine. In most cases this dose can be performed by calculating in relation to the pulp flow as the travel of chlorine dioxide counter-currently from the filtrates obtained from wash stages subsequent to the process is prevented. The bleaching stage tower is used, in the process sense, to refer to the retention taking place after the mixing, which retention may also be realized for example by a tube or an enlargement of a tube. The bleaching stage and the retention after it have been dimensioned in the process for a certain production whereby the residue measurement has been provided, in view of the adjustability of the process, advantageously in the discharge of the pulp; based on the measurement the heating of the pulp prior to feeding of it to the reaction vessel and the amount of chlorine dioxide to be fed may be controlled so that the residue remains, according to one way of operation, practically at zero. According to another way of operation, the temperature of the pulp to be fed to another mixer is adjusted based on the residue measurement at the discharge of the tower so that if some unreacted dioxide has remained in the pulp in the first tower, the residue after the second tower does not remain detrimentally high.

Figure 6 illustrates a bleaching apparatus according to yet another preferred embodiment of the invention. The embodiment of Figure 6 differs from the one in Figure 5 in fact only in that in the embodiment illustrated in Figure 6 the process apparatus comprises three subsequent treatment towers. The apparatus embodiment depends mainly on the fact that it may be necessary in the D_0 stage to reduce the Kappa number, i.e. the lignin content of the pulp more than can be achieved in two towers using the low dioxide contents of the invention. Then it is sensible to divide the dioxide dose into three substantially equal portions so that the dioxide content in each tower remains under the limit value given above and on the other hand the chemical consumption is even.

Naturally it is clear that at its simplest many of the advantages of the invention are achievable already with apparatus, which comprises from the apparatus illustrated in figure 5 only the first reaction vessel 34 with its pulp dilution and heating apparatus 32,

chemical feed apparatus 30, residual dioxide measurement 36 and wash apparatus 44. Even with this apparatus the pulp treatment time with chlorine dioxide can be optimized so that the pulp does not stay too long in contact with the reaction products.

5 Thus it is clear that the bleaching process according to the invention may be adapted to the required decrease in Kappa number merely by changing the number of treatment towers. It should be noted that even if this seems now to be a solution involving expensive apparatus, it is quite the opposite. If the initial situation is that prior art dioxide treatments require treatment times of 0.5 – 1 hour, they have to be performed in large
10 bricked bleaching towers. A bricked tower instead of an ordinary metal tower is required because of the strong corrosive influence of chlorine dioxide. Now, when treatment times of only of the order of 1 – 10 minutes are required, a substantially smaller treatment vessel is required, which may be even a glass fiber or standard tube vessel, which is small compared with the conventional towers, and the manufacturing costs as well as
15 construction, erection, isolation and instrumentation costs of it are only a fraction of those of the corresponding prior art bricked towers.

When the reactions of the pulp can be arranged to take place practically in one closed space up to the wash apparatus, the process eliminates gaseous emissions; thus no gas
20 emission collecting devices used in conventional stages are needed. This saves investment costs and is also advantageous in view of the climate protection.

As can be understood from the above description, a new chlorine dioxide bleaching method avoiding the drawbacks and problems of prior art methods and apparatus has been
25 developed, the characteristic features of which are disclosed in the appended claims. Thus it is clear that only a few preferred embodiments of the invention have been described above, which in no way intend to limit the scope of protection of the invention from what is defined by the patent claims.

We claim:

1. A method of treating pulp with chlorine dioxide according to which chlorine dioxide is mixed in the pulp and the mixture thus produced is fed into a treatment vessel in which the chlorine dioxide treatment is carried out at a temperature of 40 – 90°C and at a pH of 1.5 – 6.5, characterized in that the treatment time in each chlorine dioxide treatment vessel or each chlorine dioxide treatment step is less than 10 minutes, chlorine dioxide is mixed in the pulp by using intensive mixing and the discharge of the pulp from the treatment vessel straight to a chlorine dioxide stage washer is arranged to take place in a closed space ensuring that no detrimental amounts of residual dioxide remain in the pulp flowing to the washer.
2. A method as claimed in claim 1, characterized in that when pulp is being discharged from the treatment vessel, chemical is added into the pulp to deactivate the residual dioxide.
3. A method as claimed in claim 2, characterized in that the chemical addition mentioned is performed with a fluidizing high-intensity mixer.
4. A method as claimed in claim 3, characterized in that the high-intensity mixer mentioned is a static mixer or a valve over which an adequate pressure difference is ensured.
5. A method as claimed in claim 3, characterized in that the high-intensity mixer mentioned is a fluidizing discharger or a fluidizing centrifugal pump serving as a discharger.
6. A method as claimed in claim 1, characterized in that the chlorine residue is determined from the pulp at the end of the treatment vessel or after the treatment vessel.

7. A method as claimed in claim 6, characterized in that the chlorine residue is used to adjust a parameter influencing the speed of the bleaching reaction, for example temperature, pressure, or the revolution speed of the mixer.
- 5 8. A method as claimed in claim 7, characterized in that the chlorine residue is used to adjust the temperature which is used to control the chlorine dioxide bleaching reaction to last for substantially the retention time from the mixer to the treatment vessel discharge.
- 10 9. A method as claimed in claim 1 or 2, characterized in that the treatment is carried out in several steps.
10. A method as claimed in claim 9, characterized in that the dioxide stage is two-stepped, whereby about 5 – 25 kg/adt of chlorine dioxide calculated as active chlorine
15 is dosed into each treatment step.
11. A method as claimed in claim 1, characterized in that the pulp to be treated is pulp, which has been screened and washed, or screened, washed and oxygen bleached, or screened, washed and ozone treated after digestion.
- 20 12. A method as claimed in claim 1, characterized in that the chlorine dioxide treatment in question is a bleaching D₀ stage removing lignin.
13. A method as claimed in claim 1, characterized in that, when mixing dioxide into the
25 pulp, intensive mixing compensates temperature whereby the dioxide treatment may be performed at a lower temperature than conventionally.
14. A method as claimed in claim 1, characterized in that the chlorine dioxide concentration in the fiber suspension liquid phase is substantially throughout the
30 whole treatment less than 2.5 kg/l calculated as active chlorine.

15. A method as claimed in claim 1, characterized in that the volume of the detrimental residual dioxide depends on the material of the washer used, which residual dioxide volume may be determined both experimentally and based on studies to a level ensuring adequate life.

Abstract

5 A method of treating pulp with chlorine dioxide according to which chlorine dioxide is mixed in the pulp and the mixture thus produced* is fed into a treatment vessel (42) in which the chlorine dioxide treatment is carried out at a temperature of 40–90 °C and at a pH of 1.5–6.5. The pulp is discharged from the treatment vessel in a closed space straight to a chlorine dioxide stage washer (44) ensuring that no detrimental amounts of residual dioxide remain in the pulp flowing to the washer.

1/3

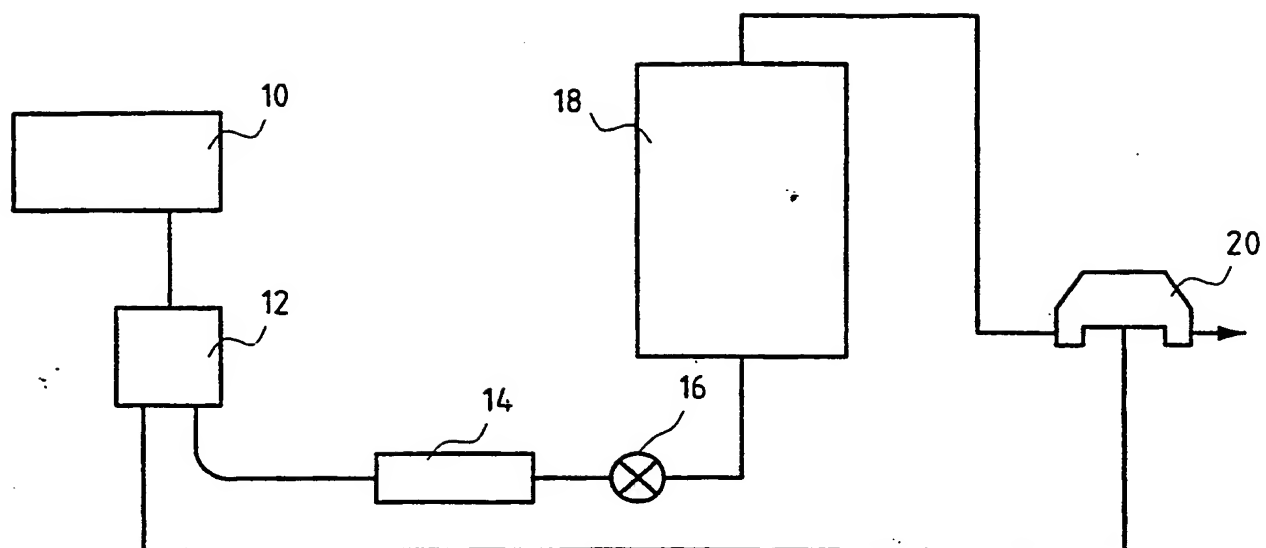


Fig. 1

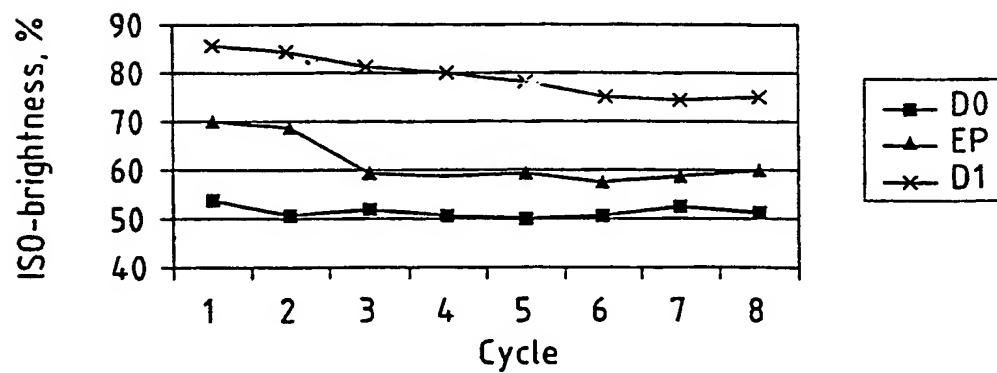


Fig. 2

2/3

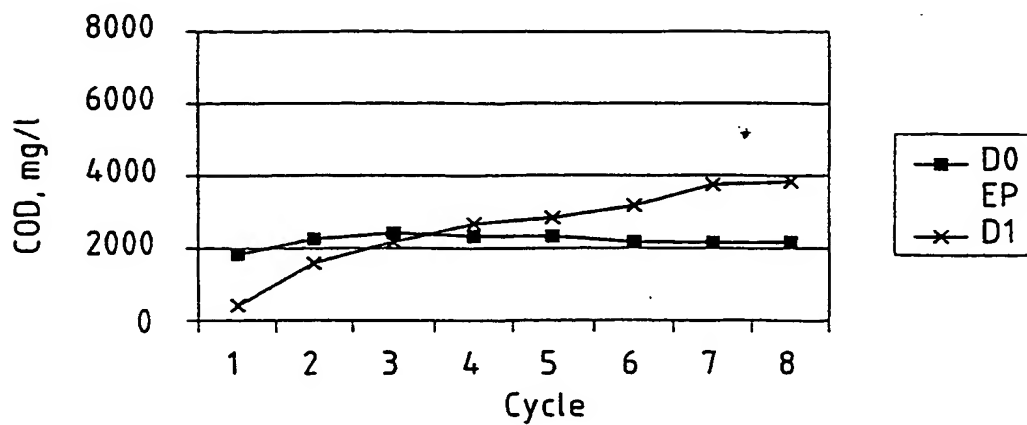


Fig. 3

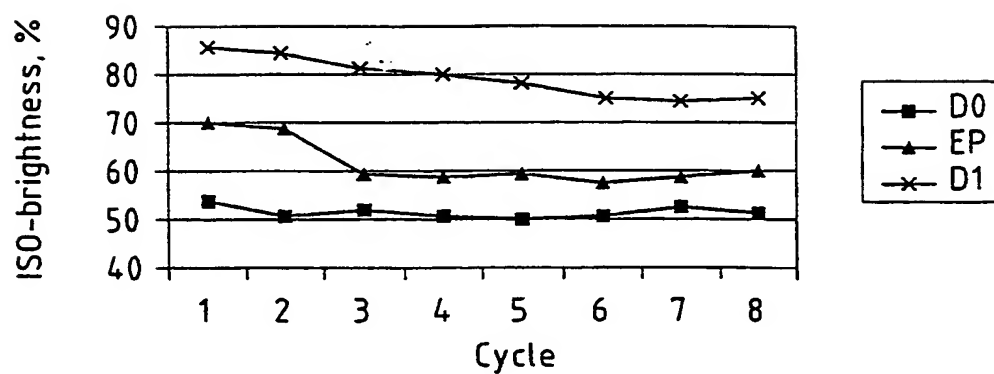


Fig. 4

3/3

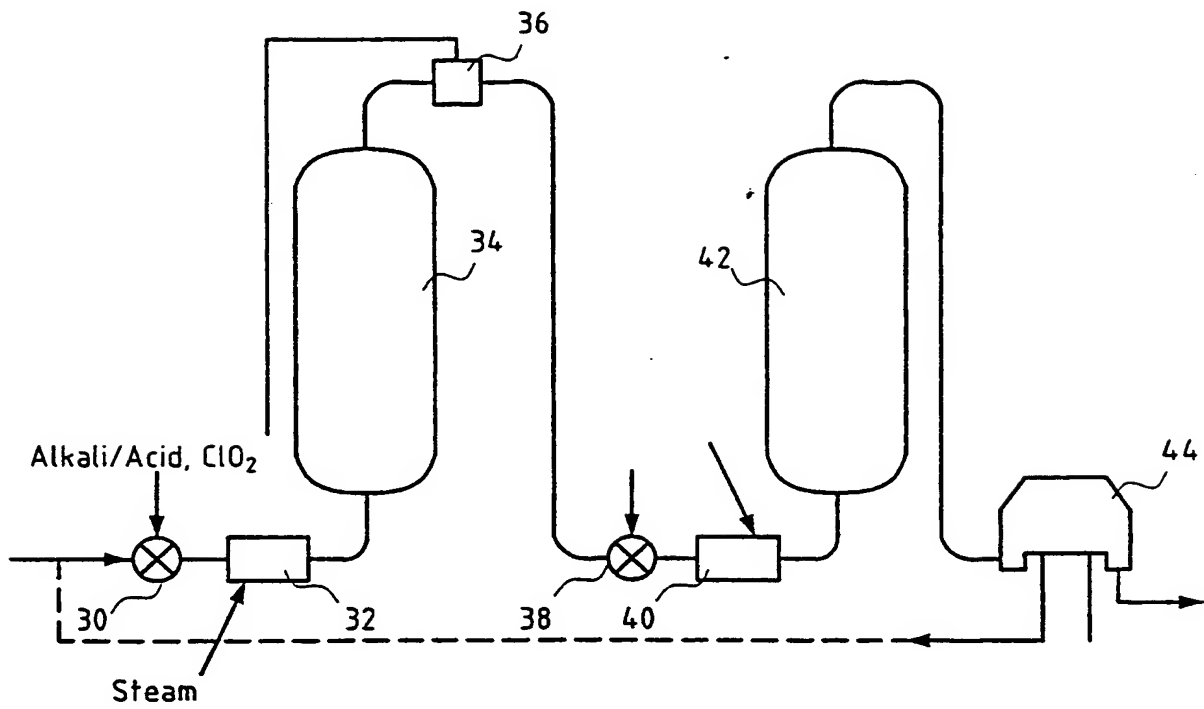


Fig. 5

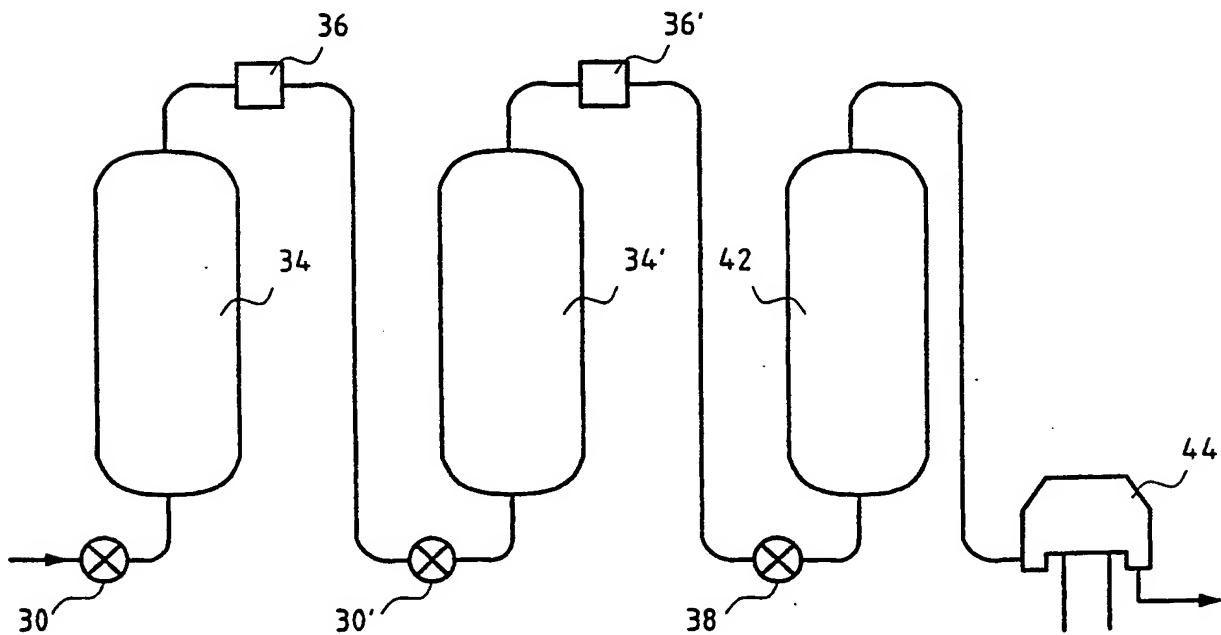


Fig. 6